



TITLE:

2-オキサゾリン類の重合を基盤とする高分子合成( Dissertation\_全文 )

AUTHOR(S):

嶋野, 安雄

---

CITATION:

嶋野, 安雄. 2-オキサゾリン類の重合を基盤とする高分子合成. 京都大学, 1999, 博士(工学)

ISSUE DATE:

1999-03-23

URL:

<https://doi.org/10.11501/3149671>

RIGHT:

2-オキサゾリン類の重合を基盤  
とする高分子合成

嶋 野 安 雄

1998

# 目 次

## 第1章 緒 論

1.1	はじめに	1
1.2	本論文の目的と概要	8
1.3	文献	11

## 第2章 2-オキサゾリン類のリビング重合を利用するマクロモノマーの合成

2.1	要旨	19
2.2	緒言	19
2.3	実験	20
2.4	結果と考察	28
2.4.1	アクリルおよびメタクリル型マクロモノマーの合成	28
2.4.2	ビニルベンジル型マクロモノマーの合成	34
2.5	結論	38
2.6	文献	39

## 第3章 2-オキサゾリン類のリビング重合を利用するテレケリックスの合成

3.1	要旨	42
3.2	緒言	42
3.3	実験	43
3.4	結果と考察	51
3.4.1	テレケリックグリコールの合成	52
3.4.2	テレケリックジアミンの合成	54
3.4.3	テレケリックジチオール	56
3.4.4	テレケリックジカルボン酸の合成	58
3.4.5	2-オキサゾリニウムイオンの反応性	61
3.5	結論	62
3.6	文献	62

第4章 ポリ(2-オキサゾリン)マクロモノマーのラジカル単独重合反応性		6.4.2 官能基移動重合	1 2 3
4.1 要旨	6 5	6.4.3 リビングポリマクロモノマーの停止反応	1 2 8
4.2 緒言	6 5	6.5 結論	1 3 1
4.3 実験	6 7	6.6 文献	1 3 2
4.4 結果と考察	6 9	第7章 ポリ(2-オキサゾリン)鎖を有するセグメント化ポリウレタンの合	
4.4.1 マクロモノマー	6 9	成と性質	
4.4.2 時間-反応率曲線と重合速度	7 1	7.1 要旨	1 3 3
4.4.3 重合速度の濃度依存性	8 2	7.2 緒言	1 3 4
4.4.4 ポリマクロモノマーの分子量	8 7	7.3 実験	1 3 5
4.5 結論	8 9	7.4 結果と考察	1 3 9
4.6 文献	9 0	7.4.1 ポリオキサゾリングリコール	1 3 9
第5章 ポリ(2-オキサゾリン)マクロモノマーのラジカル共重合反応性		7.4.2 セグメント化ポリウレタンの合成	1 4 0
5.1 要旨	9 3	7.4.3 生成ポリマーの性質	1 4 9
5.2 緒言	9 3	7.5 結論	1 6 0
5.3 実験	9 6	7.6 文献	1 6 0
5.4 結果と考察	9 8	第8章 ポリ[エチレン- <i>c o</i> -(酢酸ビニル)- <i>g</i> -(2-アルキル-2-	
5.4.1 マクロモノマー	9 8	オキサゾリン)]の合成と抗血栓性	
5.4.2 共重合の方法とモノマーの反応性比の求め方	9 8	8.1 要旨	1 6 4
5.4.3 共重合反応性	9 9	8.2 緒言	1 6 4
5.5 結論	1 1 3	8.3 実験	1 6 5
5.6 文献	1 1 4	8.4 結果と考察	1 6 9
第6章 ポリ(2-オキサゾリン)マクロモノマーの官能基移動重合		8.4.1 ポリ[エチレン- <i>c o</i> -(酢酸ビニル)- <i>g</i> -(2-アルキル-	
6.1 要旨	1 1 6	2-オキサゾリン)]の合成法	1 6 9
6.2 緒言	1 1 6	8.4.2 ポリ[エチレン- <i>c o</i> -(酢酸ビニル)]の部分ケン化	1 7 3
6.3 実験	1 1 7	8.4.3 ケン化ポリマーのトシル化またはブロモアセチル化によるマクロ	
6.4 結果と考察	1 2 2	開始剤の合成	1 7 3
6.4.1 マクロモノマー	1 2 2	8.4.4 マクロ開始剤への2-オキサゾリン類のグラフト	1 7 3



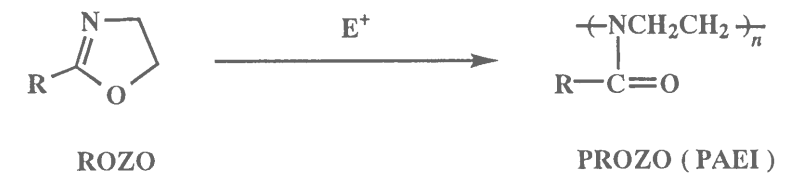
8.4.5 グラフト共重合体の抗血栓性	178
8.5 結論	180
8.6 文献	180

## 1.1 はじめに

## 1.1.1 ポリ(2-オキサゾリン)と機能性高分子

2-オキサゾリン(2-oxazoline, OZO)類は五員環イミノエーテル類の中で、重合化学<sup>1)</sup>および有機化学<sup>2)</sup>的研究が最も数多くしかも詳細に展開されている化合物である。2-アルキル-2-オキサゾリン(ROZO)は適当な求電子化合物の作用により開環異性化重合して、ポリ(2-オキサゾリン)即ちポリ(N-アシルエチレンイミン)(PAEI)の構造を有するポリマーを与える。重合は通常カチオン活性種を媒体とするリビング重合になる場合が多い<sup>1)</sup>。重合開始剤としては特に、スルホン酸誘導体のメチルトシラート、メチルトリフレート等、およびハロゲン化アルキルのヨウ化メチル、ハロゲン化ベンジル、ハロゲン化アリル等が用いられている<sup>1)</sup>。

Scheme 1



ポリ(2-アルキル-2-オキサゾリン)(PROZO)は、ジメチルホルムアミドあるいはジメチルアセトアミド等の非プロトン性アミド溶媒の高分子同族体であって、ROZOユニット内のアルキル基がメチルおよびエチル基の場合は親水性、ブチル基程度以上の炭素数の場合には疎水性になる<sup>1)</sup>。また、アルキル鎖長が長くなると規則的な分岐構造となる。このように、PROZOはアルキル基の種類を変化させることにより、多様な機能を発現することが出来る。

このような特性を利用して、多様な機能性高分子が合成されている。非イオン系高分子界面

活性剤としては、親水性ROZOと疎水性ROZOから成るブロック共重合体<sup>3)</sup>、末端に長鎖アルキル基を有する親水性PROZO<sup>4)</sup>、テトラヒドロフランと親水性ROZOとのブロック共重合体<sup>5)</sup>等が水中で優れた表面張力低下能を示す。親水性ROZO (B) とスチレン (A) とのBAB型トリブロック共重合体は、B鎖が結晶部としてマイクロドメインを形成するマイクロ相分離構造より成ることが認められた<sup>6)</sup>。ポリ (2-エチル-2-オキサゾリン) が、スチレン等の分散重合によるポリマー微粒子生成の安定剤として有効であった<sup>7)</sup>。スチリル末端PROZO マクロモノマー (R = Me, Et, etc.) は、エタノール-水中におけるスチレンとの共重合の安定剤として挙動し、単分散ポリマー微粒子が得られた<sup>8)</sup>。親水-疎水ROZOの共重合体が塩化ビニルの懸濁重合の安定剤として有効である<sup>9)</sup>ほか、ポリウレタンフィルムにコーティングすると、フィブリノーゲンの吸着と血小板の粘着が低減される<sup>10)</sup>。

ポリ (2-メチル-2-オキサゾリン) (PMeOZO) は、ポリ塩化ビニル<sup>11)</sup>、ポリフッ化ビニリデン<sup>11)</sup>等の極性ポリマーとの相溶性に優れている。PMeOZO鎖をグラフトしたセルロースジアセタートは、セルロースジアセタートとポリ塩化ビニルとの相溶化剤<sup>12)</sup>、ポリ (2-メチル-2-オキサゾリン-*block*-ε-カプロラクトン) はナイロン-6とポリプロピレンとの相溶化剤<sup>13)</sup>として挙動する。PROZO鎖を親水部とするハイドロゲルが合成された<sup>14)</sup>。また、PMeOZO鎖は帯電防止剤として有効である<sup>15)</sup>。

### 1.1.2 テレケリックスとマクロモノマー

末端に官能基を有するポリマーをテレケリックスポリマーまたはテレケリックスと言うが、官能基の数により、モノテレケリックス、ジテレケリックス、トリテレケリックス、およびポリテレケリックスと分類されている<sup>16)</sup>。官能基がビニル基、ヘテロ環等の重合性基の場合にはマクロモノマーと称する<sup>16, 17)</sup>。ここで用いられるポリマーは比較的低分子量の場合が多く、これらの大部分は反応性オリゴマーの範疇に入る<sup>18)</sup>。

テレケリックスを基にしてブロック共重合体およびセグメント化ポリウレタンが合成され、熱可塑性エラストマー、分離膜、生体適合性材料、接着剤、コーティング材等に用いられる他、三次元高分子、グラフト共重合体等、種々の高分子材料が合成されている<sup>16, 18)</sup>。テレケ

リックスは、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合、官能基移動重合、開環重合、段階的生長重合等多様な高分子合成法を利用して合成されるが、リビング重合を適用出来る場合には、明確な構造の単分散テレケリックスが高い官能基導入率で得られやすい<sup>16, 18)</sup>。リビング重合を利用する場合には、適当な官能基を含む開始剤により重合を行う方法、およびリビングポリマーの活性末端の停止反応を利用して、官能基を導入する方法等がある。ROZOのリビング重合を利用して、フェノール性水酸基とアルコール性水酸基を同時に両末端に有するジテレケリックス<sup>19)</sup>、およびモノテレケリックスのシランカップリング剤<sup>20)</sup>が合成されている。

マクロモノマーを合成する方法は、テレケリックスの合成法と原理的に類似しているが、リビング重合を直接利用する方法、ポリマー末端の官能基を変換する方法、段階的生長重合による方法等がある。

リビング重合においては、重合基を含む開始剤による重合 (開始剤法)、および生長末端に重合基を含む停止剤を作用させること (停止剤法) により、多数のマクロモノマーが合成されている。アニオン重合においては、スチレン、メタクリル酸メチル等の重合によるもの<sup>16a)</sup>、開環重合においては、エチレンオキシド<sup>21)</sup>、テトラヒドロフラン<sup>22)</sup>、2-オキサゾリン類 (ROZO)、ヘキサメチルトリシロキサン (D<sub>3</sub>)<sup>23)</sup>等の重合によるものが知られている。ポリ (2-オキサゾリン) (PROZO) 鎖を有するマクロモノマーに関しては、停止剤法によるものとしては、生長末端をメタクリルアミド基を持つアミン<sup>24)</sup>またはスチリル基を有するアミン<sup>25)</sup>で停止させた例、開始剤法によるものとしては、ビニルベンジルハライド<sup>24, 26)</sup>等で重合を行った例が報告されている。*p*-ジビニルベンゼンと *N, N'*-ジエチル-1, 2-エチレンジアミンの重付加反応により、スチリル基を有するポリエチレンイミンマクロモノマーが合成された<sup>27)</sup>。

マクロモノマーが初めに注目されたのは、低分子モノマーとの共重合により構造の明確なグラフト共重合体が容易に得られる点であって、ICIが石油中の分散重合の安定剤としてのグラフト共重合体を合成したのがマクロモノマー法の始まりであり<sup>28)</sup>、Milkovichらはポリスチレン、ポリイソプレン等の末端にスチリル基、メタクリレート基、グリシジル基等を結合させ

たものを合成してMACROMERと名付け、接着剤、熱可塑性エラストマー等の製造に用いた<sup>29)</sup>。グラフト共重合体においては、親水性－疎水性、結晶性－非晶性、極性－無極性等対立する性質を組み合わせることが出来るが、マクロモノマー法による共重合体は、分散安定剤、表面改質剤、相溶化剤、接着剤、抗血栓性材料、選択分離膜等として今後の可能性が大きい<sup>30)</sup>。

PROZOマクロモノマーの共重合に関しては、今までにPROZO鎖の乳化剤または分散安定剤としての機能を利用したポリマー微粒子の合成<sup>8)</sup>、両親媒性高分子の合成<sup>31)</sup>等に関する研究が知られている。

### 1.1.3 マクロモノマーの重合反応性

マクロモノマーの単独重合により星型様または櫛型様の多分岐高分子が得られる。共重合とは異なり、単独重合の実用面の展開は現在のところ少ないが、高いセグメント密度を利用して架橋体やブロックおよびグラフト共重合体の形で、ハイドロゲル、相分離材料等に高い可能性を持つと思われる。このようなマクロモノマーからの高分子合成を行うには、低分子モノマーと比較したマクロモノマーの反応性の特徴を知ることが重要である。マクロモノマーの重合反応性の研究は、単独重合および共重合の何れにおいても大多数はラジカル重合について行われており、アニオン重合<sup>32)</sup>、カチオン重合<sup>33)</sup>、および官能基移動重合<sup>34)</sup>等の例は極めて少ない。

マクロモノマーの重合反応性を支配する因子は、第一に重合性官能基の化学反応性である<sup>24,35)</sup>。マクロモノマーになっても、重合性官能基の種類による反応性の違いの傾向は変わらない。例えば、メタクリル酸メチルとスチレンとの関係と同様、メタクリレート末端マクロモノマーは、相当するビニルベンジル末端マクロモノマーよりも反応性は高い<sup>36)</sup>。しかしマクロモノマーの重合系はマクロモノマー自体が高分子であることに起因して、低分子モノマーには見られないつぎのような特徴を有する。

- (1) 停止反応だけでなく生長反応も高分子間の反応である
- (2) 重合性官能基の濃度が低い<sup>37)</sup>
- (3) 重合系の粘性が重合初期より高い<sup>35a)</sup>

- (4) 生長末端周辺のセグメント密度が高い<sup>37)</sup>

また、通常の低分子モノマーからのポリマーラジカルは直鎖構造であるが、ポリマクロモノマーラジカルは分岐構造であって、コイルのサイズが大きい。従って高粘性下の重合系においてはポリマクロモノマーラジカルとマクロモノマー双方の並進拡散が抑制されることは言うまでもないが、生長反応における生長末端と重合性基の相互侵入および停止反応における生長末端同士の相互侵入（いずれもセグメント拡散）が阻害される。マクロモノマーのラジカル重合では、特に停止反応がこれらの拡散律速の影響を強く受けて反応性が低下し<sup>35b,36)</sup>、その結果マクロモノマーの重合速度は低分子モノマーに比べて増大することが知られている<sup>35b,38)</sup>。

マクロモノマーの重合では連鎖移動および一次ラジカル停止が起こりやすく、開始剤効率の低いことが知られているが<sup>36)</sup>、重合進行と共にモノマー濃度が減少するので開始剤効率は更に減少し、粘性増加による生長反応の拡散律速増大と相まって、重合速度は時間と共に減少していく現象が一般に認められる<sup>35b)</sup>。モノマー初濃度を $10^{-2}$  mol/L程度で行った場合、重合速度のモノマー濃度依存性は低分子モノマーの場合よりも大きく、モノマー濃度の次数は $1.5 \sim 3$ 程度になる場合が多い<sup>35a,b),39)</sup>。これは、モノマー濃度が増すほど系の粘性が上昇して停止反応の拡散律速の度合いが大きくなり、 $k_p/k_t^{0.5}$ の値が増すためと説明されている<sup>36)</sup>。開始剤濃度の次数は一般にほぼ $0.5$ であるが、単に二分子停止のみとは限らず、一次ラジカル停止と一分子停止も存在するとする考え方も多い<sup>36)</sup>。ポリエチレンオキシドマクロモノマーの水中における重合では、重合速度は有機溶媒中に比べて著しく速くなることが認められ、これは重合がミセル中で行われているためと説明された<sup>35b)</sup>。

マクロモノマーの共重合においても重要なことは、マクロモノマーの反応性が相当する低分子モノマーに比べて変化するかしないかと言うことであるが、現実には変化しないか<sup>40)</sup>または低下する<sup>41)</sup>例が多い。マクロモノマー( $M_1$ )と低分子モノマー( $M_2$ )の反応性比としては、実験上の便宜性等から $M_2$ のモル分率を著しく高くして $r_2$ のみを求めて議論している場合が大部分である。しかしこの方式では、マクロモノマーユニット末端ラジカルに対する反応性の実体は全く把握出来ないのが欠点である。マクロモノマーの反応性に影響を与える因子としては、マクロモノマー自身が高分子であることに基づいて、1) 生長末端とマクロモノマー



との間の非相溶性による反発、2) 同じ組み合わせの立体的効果（速度論的排除体積効果等）、3) 重合系の粘性、4) 局所的濃縮効果、等が挙げられる<sup>42, 43)</sup>。モノマー大過剰系においては1) の因子はかなり重要である<sup>41b, 44)</sup>。2) の中では、分岐ポリマーラジカルの活性末端と重合性基間の相互侵入に対する立体障害も重要である<sup>45)</sup>。4) に関して Percec らは、生長鎖中のグラフト鎖が周囲にマクロモノマーを引きつけて濃縮する効果を見出している<sup>46)</sup>。マクロモノマーが高反応性になる数少ない例として、マクロモノマーのミセル形成による場合も報告されている<sup>47)</sup>。

#### 1.1.4 官能基移動重合

1983年 Webster らによって見出されたメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステル等の官能基移動重合 (GTP)<sup>48)</sup> においては、開始剤としてはシリルケテンアセタール等、触媒としては含フッ素アニオン、シアニドイオン、アジドイオン、およびオキシアニオン<sup>49)</sup> 等の求核性アニオンおよびルイス酸が用いられる。GTPはアニオンのリビング重合であって分子量制御等が可能であるが、通常のアニオン重合と異なり、室温で行える、エステル<sup>50)</sup> やアミドあるいはスチリル基<sup>51)</sup> 等が安定に存在できる点が特色である。開始反応を速くするために開始剤は生長末端と類似の構造にするのが原則であるが、誘導期間の観測されることもある<sup>52)</sup>。GTPの名称は開始剤または生長末端のシリル基が、新しい生長末端に移動する点に由来しているが、生長種が遊離のエステルエノラートアニオンになるという考え方も提案されている<sup>52a)</sup>。GTPの生長末端と第2のモノマーとの共重合により、AB<sup>53)</sup> およびABA<sup>54)</sup> ブロック共重合体が合成され、求核試薬による停止により、ベンジル基<sup>48b)</sup>、スチリル基<sup>55)</sup>、臭素原子<sup>56)</sup> 等が導入された。

#### 1.1.5 ポリウレタン

ポリウレタンは1937年に開発されて以来、熱硬化性および熱可塑性エラストマー、プラスチック、繊維、塗料、接着剤等として多様な分野に応用されているが、その中で、セグメントが規則的に配列するポリウレタンをセグメント化ポリウレタンと言う<sup>57)</sup>。セグメント化ポリウレタンにおいては、異なるセグメント同士が相分離して多相系を形成し多様な特性を発揮

するが、通常各セグメントが交互に配列したマルチブロック共重合体がプレポリマー法により合成される<sup>58)</sup>。最も多用されるソフト-ハード型においては、ソフトセグメントはポリエーテルグリコールまたはポリエステルグリコール等のポリマーグリコールユニット、ハードセグメントは低分子ジアミンまたはジオール等の鎖延長剤の両端に芳香族ジイソシアナートが結合した部分であることが多い<sup>57)</sup>。

親水-疎水の両セグメントよりなる両親媒性セグメント化ポリウレタンが各種の分野で発展しつつある。親水部としてはポリエーテル類<sup>59)</sup> の外、ホスファチジルコリン<sup>60)</sup>、第四級アンモニウム塩<sup>61)</sup> 等、疎水部としては、通常のアリレン鎖の外、高級脂肪酸のモノグリセリド<sup>62)</sup>、ジエタノールアミンに結合した側鎖の長鎖アルキル基<sup>63)</sup> 等が利用されている。生体適合性材料としては、血液適合性材料<sup>60)</sup>、抗血栓性ポリウレタンとして著名なバイオマー<sup>64)</sup> にブレンドして血管内皮細胞の付着と増殖を促進する添加剤<sup>65)</sup>、血管狭窄治療用ステントのコーティング剤<sup>59, 66)</sup>、医薬徐放剤<sup>67)</sup>、等が知られている外、ポリエーテルウレタンの表面改質剤<sup>62)</sup>、皮革の表面処理剤<sup>68)</sup>、乳化剤<sup>67b)</sup>、分離膜<sup>67b)</sup> 等がある。

#### 1.1.6 グラフト共重合体

グラフト共重合は、二つの異なるポリマー成分を組み合わせることで新規の性質を持つポリマーを得る方法として重要であるが、合成法としては、1) 幹ポリマーへの連鎖移動を利用する方法、2) 高分子開始剤法、3) セグメント結合法、および4) マクロモノマー法等がある。

1) ~ 3) は既存の幹ポリマーにグラフト鎖を導入するものであるが、4) を別にすれば、ROZOのグラフトに関係するのは2) と3) である。ポリスチレンに導入したクロロメチル基によりMeOZOを重合してグラフト共重合体が合成され、N-アセチルエチレンイミンユニットを加水分解して生成するポリ(スチレン-*g*-エチレンイミン) は良好なキレート形成能を示した<sup>69)</sup>。また、ポリスチレン中のアミノ基にリビングPROZOを作用させて結合することにより、グラフト共重合体が合成された<sup>70)</sup>。1-クロロ-1,3-ブタジエンとブタジエンとの共重合体のアリル位塩素<sup>71)</sup>、およびポリ塩化ビニル中に存在する微量のアリル位塩素<sup>72)</sup> を利用してMeOZOのグラフト共重合が行われた。アセチルセルロースにPMeOZO鎖を導入すると、抗血栓性が改善される<sup>73)</sup>。ポリシロキサン中のSi-H結合とPMeOZO鎖

末端に形成したアリル基とのカップリングにより、グラフト共重合体が合成された<sup>20)</sup>。カーボンブラック表面のカルボキシル基を利用して、PROZOのグラフト共重合が行われた<sup>74)</sup>。グラフト共重合体は生体適合性材料としても有用であるが<sup>75)</sup>、ポリ塩化ビニルに導入した光開始基により、ポリエチレングリコールのマクロモノマーを重合させてグラフトし、抗血栓性に優れた共重合体が得られた<sup>76)</sup>。

## 1.2 本論文の目的と概要

本論文では、2-オキサゾリン類の重合を基盤として、PROZO鎖をビルディングブロックとして有する各種の高分子の合成に関連する研究を行った。即ち、PROZO鎖を含むテレケリックスおよびマクロモノマーの合成を行い、それらの重合反応を検討した。また、新規の両親媒型グラフト共重合体の合成を行った。

第2章では、PROZO鎖を有するアクリル型、メタクリル型、およびビニルベンジル型マクロモノマーを、リビングPROZOの停止反応を利用して合成した(Scheme 2)。アクリル型およびメタクリル型マクロモノマーは、(メタ)アクリラートアニオンによるリビングPROZOの停止(エンドキャップ)、および活性末端(2-オキサゾリニウムイオン)に水と $\text{Na}_2\text{CO}_3$ を作用させて得られるアルコールの、(メタ)アクリロイルクロリドによるアシル化の両法によって合成した。ビニルベンジル型マクロモノマーは、ビニルベンジルオキシドおよびスルフィドアニオンによるリビング末端の停止により得た。

第3章では、PROZO鎖の両末端に活性種を有するリビングポリマーの、水( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )、アンモニア、アミン、スルフィドイオン、マロン酸エステルアニオンによる停止反応を利用して、両末端にそれぞれ水酸基、アミノ基、メルカプト基、およびカルボキシル基を有するテレケリックスを合成した(Scheme 2)。

第2章および第3章において、求核試薬が2-オキサゾリニウムイオンの5位を攻撃すれば末端に官能基が導入されるが、水( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )の場合には2位への攻撃も起こり、**3**のほかに**4**も生成する。ただし、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ の存在下で加熱すれば**4**は**3**に異性化する。2-

単独重合反応性を検討した。その結果、一般にマクロモノマー鎖長とRの鎖長の長いほど重合速度は速くなり、これは重合系の粘性と生長末端周辺のセグメント密度が増大し、二分子停止が抑制されるためと説明出来る。重合基がMAの場合は、Rがn-オクチル基になるとn-ブチル基のときより遅くなると共にマクロモノマー鎖長が長くなるほど重合速度は低下した。この理由を立体効果により説明した。水中での重合速度は有機溶媒中に比べて著しく速い。また、モノマー濃度の次数は有機溶媒中で1.55~1.71程度と特に高い値を示したが、これは粘性の増大によるためと結論した。

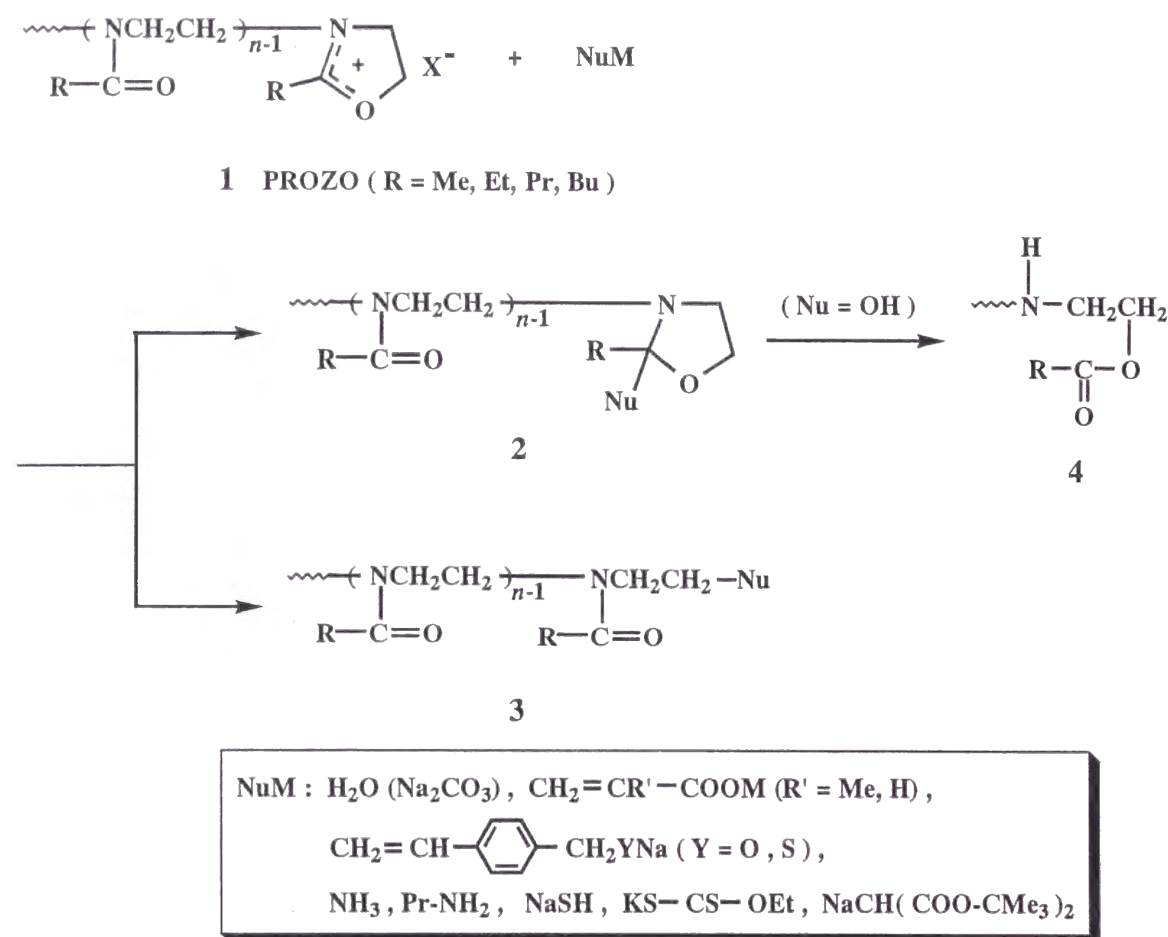
第5章では、ビニルベンジル末端マクロモノマー(鎖長 $n=3\sim 31$ )( $M_1$ )とMMA、2-ヒドロキシエチルメタクリラート、およびN,N-ジメチルアクリルアミドの低分子モノマー( $M_2$ )とのラジカル共重合反応を行い、末端モデルに基づいてモノマーの反応性比 $r_1$ ,  $r_2$ を求めた。その結果マクロモノマーは、 $n=3$ では、相当する低分子モノマーのスチレンに比べて、 $r_1$ ,  $r_2$ の何れに関しても高い反応性を示した。これはマクロモノマーが、生長ラジカル中のマクロモノマーユニットとの間のミセル形成により濃縮され、Harwoodらのブートストラップ効果に類似の現象が起こっているものと推察した<sup>78)</sup>。マクロモノマーの反応性は鎖長の増大と共に低下するが、R=Meの場合のMMAに対する反応性は、 $n=31$ の場合でもスチレンよりも高い値を示す。

第6章では、MA末端マクロモノマー(R=Me, Bu)の官能基移動重合の反応性を検討したところ、24および50℃でリビング的に進行することが認められた。R=Buの場合は、テトラヒドロフラン中でテトラn-ブチルアンモニウムフルオリド、R=Meの場合は $\text{CD}_3\text{CN}$ 中で $\text{KHF}_2$ を触媒として行くと、重合速度は24℃より50℃における方が速く、マクロモノマー鎖長が増すと遅くなる。R=Buの場合の生成ポリマーに*in situ*でリビング・ポリ(2-n-ブチル-2-オキサゾリン)を作用させると、相互停止反応によりブロック共重合体が生成した。

第7章では、主としてPMeOZO鎖を有する、親水性グリコールを基に、ジイソシアナートとして4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナートおよび1,6-ヘキサンジイソシアナート、鎖延長剤としては疎水性の1,10-デカンジオール、1,10-ジアミノデカン、およびドデ



Scheme 2



オキサゾリニウムイオンに対してはメトキシドイオンも2位攻撃を行い、**2**を生成することが知られている<sup>20)</sup>。アルコキシドイオンで更に検討を行った結果を含めて総括すると、求核試薬内の攻撃原子が酸素の場合には2位攻撃の起こる可能性があり、求核試薬またはRが嵩高くなるほど2位への反応が抑制されることが分かった。攻撃原子が酸素以外の、窒素、イオウ、および炭素の場合には、5位攻撃のみが認められる。PROZOマクロモノマーは、Rの種類によって親水性または疎水性、あるいはアシル側鎖が長くなる等多様な特性を示すことから、「機能性マクロモノマー」と称することが出来る。

第4章では、メタクリレート(MA)およびビニルペンジル末端マクロモノマーのラジカル

カン二酸ジヒドラジドを用いてプレポリマー法により、親水性-疎水性の両セグメントを持つセグメント化ポリウレタンを合成した。IRおよび熱分析により、ジイソシアナートと鎖延長剤ユニットから成るウレタンセグメント、およびPMeOZOセグメントの会合挙動等を検討した。また、ガラス面に作製したフィルムの接触角の値より、疎水性の長鎖アルキレン鎖が、親水性でガラス面に親和しやすいPMeOZO鎖と相分離して空気側に移動していることが認められた。その度合いは延長剤の種類によって異なる。

第8章では、エチレン-酢酸ビニル共重合体にトシラートまたはプロモアセタート基を1.3~4.5 mol % 程度導入した高分子開始剤により、2-エチル-2-オキサゾリン

(EtOZO) およびMeOZOを重合させ、疎水性の幹と親水性の枝から成るグラフト共重合体を合成した。開始基1 mol 当たり最高結合したROZOの数は、トシラート/EtOZOで6.19 mol、トシラート/MeOZOで5.60 mol、プロモアセタート/EtOZOで10.70 molであり、プロモアセタートの方の反応性が高い。また、幹ポリマー上に遊離水酸基の多い方が、高いグラフト効率(グラフトしたROZO/使用したROZO)が得られた。グラフト共重合体のフィルムを時計皿上に形成し、表面の抗血栓性を成犬の血液を用いて測定したところ、グラフト前に比べて抗血栓性の向上することが認められた。表面が親水性に改善されたためと思われる。

### 1.3 文 献

- 1) (a) S. Kobayashi and T. Saegusa, K. J. Ivin and T. Saegusa eds. *Ring-Opening Polymerization*, Chapter 11, Elsevier Applied Science Publishers, London and New York, 761-807 (1984). (b) S. Kobayashi and T. Saegusa, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol.4, 2nd Edn, John Wiley and Sons, New York, 525-537 (1986). (c) S. Kobayashi, *Prog. Polym. Sci.*, **15**, 751-823 (1990). (d) Y. Chujo and T. Saegusa, *Ring-Opening Polymerization*, Hanser, Munich, 239 (1993). (e) K. Aoi and M. Okada, *Prog. Polym. Sci.*, **21**, 151-208 (1996). (f) D. A. Tomalia, H. R. Kricheldorf ed. *Handbook of*

- Polymer Synthesis*, Marcel Dekker, New York, 747-805 (1991).  
Publishers, London and New York, 761-807 (1984).
- 2) (a) R. H. Wiley and L. L. Bennett, Jr., *Chem. Rev.*, **44**, 44 (1949).  
(b) W. Seeliger, E. Aufderhaar, E. Diepers, W. Feinauer, R. Nehring, W. Thier, and H. Hellman, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **5**, 875 (1966). (c) J. A. Frump, *Chem. Rev.*, **71**, 483 (1971). (d) R. R. Schmidt, *Synthesis*, 333 (1972). (e) P. Deslongchamps, C. Lebreux, and R. J. Taillefer, *Can. J. Chem.*, **51**, 1665 (1973). (f) A. I. Meyers and E. D. Mihelich, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **15**, 270 (1976).
- 3) S. Kobayashi, T. Igarashi, Y. Moriuchi, and T. Saegusa, *Macromolecules*, **19**, 535 (1986).
- 4) (a) S. Kobayashi, S. Iijima, T. Igarashi, and T. Saegusa, *Macromolecules*, **20**, 1729 (1987). (b) S. Kobayashi, H. Uyama, N. Higuchi, and T. Saegusa, *Macromolecules*, **23**, 54 (1990).
- 5) S. Kobayashi, H. Uyama, E. Ihara, and T. Saegusa, *Macromolecules*, **23**, 1586 (1990).
- 6) (a) K. Ishizu, T. Fukutomi, and T. Kakurai, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21** 405 (1983). (b) K. Ishizu, S. Ishikawa, and T. Fukutomi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 445 (1985). (c) S. Ishikawa, K. Ishizu, and T. Fukutomi, *Polym. Bull.*, **16**, 223 (1986).
- 7) (a) S. Kobayashi, H. Uyama, I. Yamamoto, and Y. Matsumoto, *Polym. J.*, **22**, 759 (1990). (b) S. Kobayashi, H. Uyama, Y. Matsumoto, and I. Yamamoto, *Makromol. Chem.*, **193**, 2355 (1992).
- 8) S. Kobayashi, H. Uyama, S. W. Lee, and Y. Matsumoto, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **31**, 3133 (1993).
- 9) P. Sunder-Plassmann, Ger. Offn. DE 3,120,358 (1982).

- 10) M. Kaku, L. C. Grimminger, D. Y. Sogah, and S. L. Haynie, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **32**, 2187 (1994).
- 11) S. Kobayashi, M. Kaku, and T. Saegusa, *Macromolecules*, **21**, 33 (1988).
- 12) S. Kobayashi and T. Saegusa, *Makromol. Chem. Suppl.*, **12**, 11 (1985).
- 13) G. Sinai-Zingde, A. Verma, Q. Liu, A. Brink, J. M. Bronk, H. Marand, J. E. McGrath, and J. S. Riffle, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **42/43**, 329-343 (1991).
- 14) (a) Y. Chujo, Y. Yoshifuji, K. Sada, and T. Saegusa, *Macromolecules*, **22**, 1074 (1989). (b) Y. Chujo, K. Sada, and T. Saegusa, *Macromolecules*, **23**, 2693 (1990).
- 15) M. Miyamoto, Y. Sano, T. Saegusa, and S. Kobayashi, *Eur. Polym. J.*, **19**, 955 (1983).
- 16) (a) E. J. Goethals ed. *Telechelic Polymers: Synthesis and Applications*, CRC Press, Inc., 1989. (b) O. Nuyken, *Encyclopedia of Polymer Science Engineering*; 2nd ed., Wiley Interscience: New York, Vol.16, 494 (1985).
- 17) P. F. Rempp and E. Franta, *Appl. Polym. Sci.*, **58**, 1 (1984).
- 18) Y. Shimano and S. Kobayashi, Reactive Oligomers, in J. C. Salamone ed. *Polymeric Materials Encyclopedia*, CRC Press, Inc., 1996.
- 19) S. Kobayashi, T. Mizutani, and T. Saegusa, *Makromol. Chem.*, **185**, 441 (1984).
- 20) Y. Chujo, E. Ihara, H. Ihara, and T. Saegusa, *Macromolecules*, **22**, 204 (1989).
- 21) P. Masson, G. Beinert, E. Franta, and P. F. Rempp, *Polym. Bull.*, **7**, 17 (1982).

- 22) J. Sierra-Vargas, J. G. Zillix, P. F. Rempp, and E. Franta, *Polym. Bull.*, **3**, 83 (1980).
- 23) Y. Kawakami, Y. Miki, T. Tsuda, R. A. N. Murthy, and Y. Yamashita, *Polym. J.*, **14**, 913 (1982).
- 24) R. C. Schulz and E. Schwarzenbach, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **13/14**, 495 (1988).
- 25) S. Kobayashi, M. Kaku, S. Sawada, and T. Saegusa, *Polym. Bull.*, **13**, 447 (1985).
- 26) 小林四郎、C. Merlesdorf、田辺隆喜、松尾康司、三枝武夫、 高分子学会予稿集、**35**, 248 (1986) .
- 27) Y. Nitadori and T. Tsuruta, *Makromol. Chem.*, **180**, 1877 (1979).
- 28) (a) P. F. Thompson, F. A. Waite, BP, 1,096,912(1967). (b) F. A. Waite, *J. Oil. Col. Chem. Assoc.*, **54**, 342 (1971).
- 29) (a)R. Milkovich and M. T. Chiang, USP, 3,786,116 (1974). (b) R Milkovich, *ACS Polym. Prepr.*, **21**, 40 (1980).
- 30) 山下雄也編 「マクロモノマーの化学と工業」、アイピーシー、東京、1989。
- 31) S. Shoda, E. Masuda, M. Furukawa, and S. Kobayashi, *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **30**, 1489 (1992).
- 32) P. Masson, E. Franta, and P. F. Rempp, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **3**, 499 (1982).
- 33) 浅見柳三、助永伸彦、小川英俊、高木幹夫、高分子学会予稿集、**31**, 203, 1153 (1982) .
- 34) R. Asami, M. Takaki, and Y. Moriyama, *Polym. Bull.*, **16**, 125 (1986).
- 35) (a) Y. Tsukahara, K. Tsutsumi, y. Yamashita, and S. Shimada, *Macromolecules*, **23**, 5201 (1990). (b) K. Ito, K. Tanaka, H. Tanaka, G. Imai, S. Kawaguchi, and S. Itsuno, *Macromolecules*, **24**, 2348

- (1991). (c) J. Sierra, E. Franta, and P. F. Rempp, *Makromol. Chem.*, **182**, 2603 (1981). (d) M. Takaki, R. Asami, and T. Kuwabara, *Polym. Bull.*, **7**, 521 (1982).
- 36) I. Capek and M. Akashi, *JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C33**, 369-436(1993).
- 37) P. F. Rempp and E. Franta, *Adv. Polym. Sci.*, **58**, 1 (1984).
- 38) I. Capek and M. Akashi, *Makromol. Chem.*, **193**, 2843 (1992).
- 39) Y. Tsukahara, K. Mizuno, A. Segawa, and Y. Yamashita, *Macromolecules*, **22**, 1546 (1989).
- 40) (a) G. O. Schulz and R. J. Milkovich, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 1633 (1984). (b) J. P. Kennedy and C. Y. Lo, *Polym. Bull.*, **13**, 343 (1985). (c) R. Asami and M. Takaki, *Makromol. Chem., Suppl.*, **12**, 163 (1985).
- 41) (a) C. G. Cameron and M. S. Chisholm, *Polymer*, **26**, 437 (1985). (b) K. Ito, H. Tsuchida, A. Hayashi, T. Kitano, E. Yamada, and T. Matsumoto, *Polym. J.*, **17**, 827 (1985).
- 42) G. F. Meijs and E. Rizzardo, *JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C30**, 305 (1990).
- 43) 西村浩和、葉玉豊一郎、伊藤浩一、田中博茂、橋村和男、高分子学会予稿集、**43**, 1768 (1994).
- 44) (a) Y. Tsukahara, M. Tanaka, and Y. Yamashita, *Polym. J.*, **19**, 1121 (1987). (b) Y. Tsukahara, H. Hayashi, X. L. Jiang, and Y. Yamashita, *Polym. J.*, **21**, 377 (1989).
- 45) (a) W. Radke and A. H. E. Müller, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **54/55**, 583 (1992). (b) M. F. Farona and J. P. Kennedy, *Polym. Bull.*, **11**, 359 (1984).
- 46) V. Percec and J. H. Wang, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **28**,



- 1059 (1990).
- 47) (a) 趙 東日、伊藤浩一、高分子学会予稿集、**40**, 2588 (1991). (b) M. Niwa and N. Higashi, *Macromolecules*, **21**, 1193 (1988).
- 48) (a) O. W. Webster, W. R. Hertler, D. Y. Sogah, W. B. Farnham, and T. V. RajanBau, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5706 (1983). (b) D. Y. Sogah, W. R. Hertler, O. W. Webster, and G. M. Cohen, *Macromolecules*, **20**, 1473 (1987).
- 49) I. B. Dicker, G. M. Cohen, W. B. Farnham, W. R. Hertler, E. D. Laganis, and D. Y. Sogah, *Macromolecules*, **23**, 4034 (1990).
- 50) (a) W. R. Hertler, T. V. RajanBau, D. W. Ovenall, G. S. Reddy, and D. Y. Sogah, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 5841 (1988). (b) W. R. Hertler, T. V. RajanBau, and D. Y. Sogah, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, **29**, 71 (1988).
- 51) C. Pugh and V. Percec, *Polym. Bull.*, **14**, 109 (1985).
- 52) (a) A. H. E. Müller, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **32**, 87 (1990). (b) U. Schmalbrock, H. Sitz, and F. Bandermann, *Makromol. Chem.*, **190**, 2713 (1989).
- 53) D. Y. Sogah, W. R. Hertler, O. W. Webster, and G. M. Cohen, *Macromolecules*, **20**, 1473 (1987).
- 54) H. Yu, W. Choi, K. Lim, and S. Choi, *Macromolecules*, **21**, 2893 (1988).
- 55) R. Asami, Y. Kondo, and M. Takaki, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, **27**, 186 (1986).
- 56) D. Y. Sogah and O. W. Webster, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **21**, 927 (1983).
- 57) J. H. Saunders and K. C. Frisch, *Polyurethane Chemistry and Technology, Part I, Chemistry*; Interscience Publishers: New York,

- 1962.
- 58) C. D. Eisenbach and H. Nefzger, in H. R. Kricheldorf ed. *Handbook of Polymer Synthesis, Part A*, Marcel Dekker, Inc., New York, 685 (1992).
- 59) I. K. De Scheerder, K. L. Wilczek, E. V. Verbeken, J. Vandorpe, P. N. Lan, E. Schacht, and J. Piessens, *Atherosclerosis*, **114**, 105 (1995).
- 60) Y. J. Li, K. H. Matthews, M. Kodama, and T. Nakaya, *Macromol. Chem., Phys.*, **196**, 3143 (1995).
- 61) W. Marconi, A. Martinelli, and A. Piozzi, *Eur. Polym. J.*, **31**, 131 (1995).
- 62) (a) M. Kober and B. Wesslen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 793 (1994). (b) M. Kober and B. Wesslen, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **30**, 1061 (1992).
- 63) 佐藤守之、ポリマーダイジェスト、**42**, 46 (1990).
- 64) J. H. Lawson, J. Fukumasu, D. B. Olsen, R. K. Jarvik, T. R. Kessler, D. L. Coleman, and J. Thorac. *Cardiovasc. Surg.*, **78**, 150 (1979).
- 65) M. R. Brunstedt, N. P. Ziats, M. Schubert, S. Stack, V. Rose-Caprara, P. A. Hiltner, and J. M. Anderson, *J. Biomed. Mater. Res.*, **27**, 499 (1993).
- 66) N. V. D. S. B., BE 93-285 930324.
- 67) (a) Y. Shikinami and S. Sasatani, EP 87-106969 870514 (b) Y. Shikinami, EP 87-106968 870514
- 68) W. Ritter, R. Zauns-Huber, E. Ruscheinsky, S. D. Ortanderi, DE 92-4223110 920714.
- 69) T. Saegusa, S. Kobayashi, and A. Yamada, *Macromolecules*, **8**, 390

(1975).

- 70) S. Kobayashi, M. Kaku, S. Sawada, and T. Saegusa, *Polym. Bull.*, **13**, 447 (1985).
- 71) T. Saegusa, A. Yamada, and S. Kobayashi, *Polym. J.*, **11**, 53 (1979).
- 72) P. D. Trivedi and D. N. Schulz, *Polym. Bull.*, **3**, 37 (1980).
- 73) 賀来群雄、京都大学博士論文、p 126 (1986)。
- 74) Y. Chujo, E. Ihara, H. Ihara, and T. Saegusa, *Macromolecules*, **22**, 2040 (1989).
- 75) N. Tsubokawa, I. Asano, and Y. Sone, *Polym. Bull.*, **18**, 377 (1987).
- 76) A.S. Chawla, in E. Piskin ed., *Polymeric Biomaterials*, 1986.
- 77) 長岡昭二、JP 58-5320.
- 78) H. J. Harwood, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **10/11**, 331 (1987).

## 第2章 2-オキサゾリン類のリビング重合を利用するマクロモノマーの合成

### 2.1 要 旨

ポリ(2-アルキル-2-オキサゾリン) (PROZO) 鎖を有するアクリル、メタクリル、およびビニルベンジル型マクロモノマーを、2-アルキル-2-オキサゾリン (ROZO) の親電子(カチオンの)開環重合のリビング末端の、求核試薬による停止反応を利用して合成した。アクリルおよびメタクリル型マクロモノマーの合成は次の二法により行った: (1)リビングPROZOの生長種の加水分解により得られるPROZOアルコールと、アクリロイルまたはメタクリロイルクロリドとの塩基性条件下での反応(二段法)および(2)生長種の、アクリルまたはメタクリル酸のカルボキシレートアニオン、またはトリメチルシリルメタクリレートによる停止反応(直接一段法)。ビニルベンジル型マクロモノマーは、ナトリウム *p*-ビニルベンジルオキシド および ナトリウム *p*-ビニルベンジルスルフィドにより、リビングPROZOの生長末端を停止させて合成した。

### 2.2 緒 言

高分子末端の化学修飾は、生成する末端反応性高分子のマクロモノマーおよびテレケリックが、多様な材料合成のためのプレポリマーとして利用可能なため、高分子合成の分野において益々重要性を増して来ている。親電子(カチオン)重合において<sup>1)</sup>、高分子末端に官能基を導入するための最も効果的な方法の一つは、リビング重合活性末端の求核試薬による停止である。2-アルキル-2-オキサゾリン (ROZO)<sup>2)</sup>のカチオン開環重合はオキサゾリニウム活性種によって進行し、多様な求核試薬によって停止出来る。官能性ポリ(2-アルキル-2-オキサゾリン) (PROZO) を、相当するリビングPROZOの停止反応によって合成した例としては、例えば、スチリル基<sup>3)</sup>およびアクリルアミド基<sup>4)</sup>を有するポリ(2-フェニル-2-オキサゾリン)マクロモノマーの合成が挙げられる。また、開始剤を利用しても官能基を導入できるが、ポリ(2-オキサゾリン)類のスチリル型マクロモノマーが、ビニルベンジルハライドを開始剤とする2-オキサゾリン類の重合により得られている<sup>4,5)</sup>。マクロモノ

マーの応用面に関しては、ビニルベンジル末端基を有するPROZOマクロモノマーをスチレンまたはメタクリル酸メチルと共重合させ、単分散ポリマー微粒子<sup>6,7)</sup>、および両親媒性共重合体<sup>8)</sup>が得られている。

PROZOを中心とする高分子合成を更に展開する目的で、本研究では、ROZOのカチオン開環重合により生成するリビング重合系に対して、カルボキシレートアニオン、水、アルコキシドイオン、スルフィドイオンのような各種の求核試薬を停止剤として作用させることを検討し、PROZOのアクリル、メタクリル、およびビニルベンジル型マクロモノマーを合成出来ることを初めて見出した。本章においては、これらの合成について述べる。

## 2.3 実験

### 2.3.1 原料および試薬

溶媒のCH<sub>3</sub>CNはP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>より、Et<sub>2</sub>OおよびTHFは金属ナトリウムより、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、ジメチルホルムアミド(DMF)、およびジメチルアセトアミド(DMAc)はCaH<sub>2</sub>より蒸留した。市販の2-メチル-2-オキサゾリン(MeOZO)、2-エチル-2-オキサゾリン(EtOZO)、およびEt<sub>3</sub>NはKOHより蒸留した。アクリル酸およびメタクリル酸は*p*-メトキシフェノールの存在下に蒸留した。*p*-トルエンスルホン酸メチル(MeOTs)は市販試薬を蒸留して用いた。NaH、O-エチルジチオ炭酸カリウム、CHCl<sub>3</sub>、およびクロロトリメチルシランは市販品をそのまま用いた。2-*n*-プロピル-2-オキサゾリン(PrOZO)<sup>9)</sup>および2-*n*-ブチル-2-オキサゾリン(BuOZO)<sup>9)</sup>は文献により合成した。アクリロイルおよびメタクリロイルクロリド、ヘキサメチルジシラザン、および水酸化テトラメチルアンモニウムは市販品をそのまま用いた。アクリルおよびメタクリル酸のナトリウムおよびカリウム塩は、相当する酸をNaOHおよびKOHで処理して合成し、水から再結晶した。アクリルおよびメタクリル酸の銀塩は、相当するカリウム塩と硝酸銀との反応で得、テトラメチルアンモニウム塩は、水酸化テトラメチルアンモニウムのメタノール溶液をアクリルまたはメタクリル酸のメタノール溶液に加えて得た。トリメチルシリルメタクリレートは、文献の方法によりメタクリル酸とヘキサメチルジシラザンより得

た<sup>10)</sup>。*p*-ビニルベンジルアルコールは、4-ビニルフェニルマグネシウムクロリドとホルムアルデヒドとの反応で得られるアルコラートの加水分解により合成した；b p, 90℃/0.5 mmHg (79℃/0.25 mmHg)<sup>11)</sup>, m p, 24~25℃(23~24℃)<sup>12)</sup>。*p*-ビニルベンジメルカプタンは、*p*-ビニルベンジクロリドとO-エチルジチオ炭酸カリウムとの反応で生成するO-エチルジチオ炭酸 *p*-ビニルベンジエステルの30℃でエチレンジアミンにより分解して得た<sup>13)</sup>；b p, 80℃/0.3 mmHg (95~98℃/3 mmHg)<sup>14)</sup>。

### 2.3.2 PROZOアルコール(2)の合成

PROZOアルコール(2)の合成の典型的操作法をつぎに示す。MeOZO (6.85 g, 80.5 mmol)とCH<sub>3</sub>CN (8.0 mL)の溶液に、MeOTs (0.749 g, 4.02 mmol)とCH<sub>3</sub>CN (4.0 mL)の溶液をアルゴン下0℃で加え、80℃で20 h加熱した。生成ポリマー溶液を、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (4.46 g, 44 mmol)の存在下水(2.0 mL)と共に18 h還流加熱した。溶媒(水-CH<sub>3</sub>CN)を減圧留去した後、残渣をCHCl<sub>3</sub> (40 mL)により室温で12 h抽出した。不溶分を濾別した後、濾液を減圧乾固してポリ(2-メチル-2-オキサゾリン)(PMeOZO)アルコール(2) 7.51 g (92%)を得た。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) : δ = 3.4 (s, CH<sub>2</sub>N), 3.0 (br, CH<sub>3</sub>N), 2.1 (s, CH<sub>3</sub>C=O)。

ポリ(2-エチル-2-オキサゾリン)(PEtOZO)およびポリ(2-*n*-ブチル-2-オキサゾリン)(PBuOZO)アルコール(2)も同様に合成したが、水とCH<sub>3</sub>CNを留去させる代わりに、反応混合液からCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL × 3)で抽出した。

PEtOZOアルコール：<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) : δ = 3.5 (s, CH<sub>2</sub>N), 3.0 (br, CH<sub>3</sub>N), 2.1~2.7 (br, CH<sub>2</sub>C=O), 1.1 (br, CH<sub>3</sub>C), 。IR : 1630 cm<sup>-1</sup> (s, ν<sub>C=O</sub>, アミド)。

PBuOZOアルコール：<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) : δ = 0.9 (br, CH<sub>3</sub>C), 1.1~1.9 (br, CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C), 2.0~2.6 (br, CH<sub>2</sub>C=O), 3.0 (s, CH<sub>3</sub>

N), 3.4 (s, CH<sub>2</sub>N)。IR: 1630 cm<sup>-1</sup> (s, ν<sub>C=O</sub>, アミド)。

### 2.3.3 PROZOアルコール(2)のアシル化によるマクロモノマー(3)の合成

2のアシル化により3を合成する一般的方法をつぎに示す。PROZOアルコール(2)(2当量)とEt<sub>3</sub>N(2.4当量)のCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(10mL)溶液に、アクリロイルまたはメタクリロイルクロリド(2当量)のCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液を加え、未反応酸塩化物を4~8hの攪拌により分解する。MeOZOマクロモノマーの合成の場合は、水相を分離して減圧乾固し、残渣をCHCl<sub>3</sub>と12h攪拌して抽出する。不溶分を濾別した後、濾液を減圧乾固してマクロモノマーを得た。

PMeOZOのアクリル末端マクロモノマー(3)(R=Me, R'=H): <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.7~6.4 (br, CH<sub>2</sub>=CHC=O), 4.0~4.4 (br, CH<sub>2</sub>OC=O), 3.4 (s, CH<sub>2</sub>N), 3.0 (br, CH<sub>3</sub>N), 2.1 (s, CH<sub>3</sub>C=O)。IR: 1720 (m, ν<sub>C=O</sub>, エステル), 1630 cm<sup>-1</sup> (s, ν<sub>C=O</sub>, アミド)。

PMeOZOのメタクリル末端マクロモノマー(3)(R=R'=Me): <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.1 (s, *cis* CH=CC=O), 5.6 (s, *trans* CH=CC=O), 4.0~4.4 (br, CH<sub>2</sub>OC=O), 3.4 (s, CH<sub>2</sub>N), 3.0 (br, CH<sub>3</sub>N), 2.1 (s, CH<sub>3</sub>C=O), 1.9 (s, CH<sub>3</sub>C=C)。IR: 1710 (m, ν<sub>C=O</sub>, エステル), 1630 cm<sup>-1</sup> (s, ν<sub>C=O</sub>, アミド)。

PEtOZOおよびPBuOZOマクロモノマーの合成の場合は、水相よりCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(10mL×3)で生成物を抽出し、有機溶液をNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で乾燥した後濾過、濾液を減圧乾固してマクロモノマーを得た。

PEtOZOのアクリル末端マクロモノマー(3)(R=Et, R'=H): <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.8~6.5 (br, CH<sub>2</sub>=CHC=O), 4.1~4.4 (br, CH<sub>2</sub>OC=O), 3.4 (s, CH<sub>2</sub>N), 3.0 (br, CH<sub>3</sub>N), 2.0~2.6 (br, CH<sub>2</sub>C=O),

1.1 (br, CH<sub>3</sub>C)。IR: 1720 (m, ν<sub>C=O</sub>, エステル), 1630 cm<sup>-1</sup> (s, ν<sub>C=O</sub>, アミド)。

PEtOZOのメタクリル末端マクロモノマー(3)(R=Et, R'=Me): <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.0 (s, *cis* CH=CC=O), 5.6 (s, *trans* CH=CC=O), 4.0~4.4 (br, CH<sub>2</sub>OC=O), 3.4 (s, CH<sub>2</sub>N), 3.0 (br, CH<sub>3</sub>N), 2.0~2.5 (br, CH<sub>2</sub>C=O), 1.9 (s, CH<sub>3</sub>C=C), 1.1 (br, CH<sub>3</sub>C)。IR: 1720 (m, ν<sub>C=O</sub>, エステル), 1630 cm<sup>-1</sup> (s, ν<sub>C=O</sub>, アミド)。

PBuOZOのアクリル末端マクロモノマー(3)(R=Bu, R'=H): <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.7~6.4 (br, CH<sub>2</sub>=CHC=O), 4.0~4.4 (br, CH<sub>2</sub>OC=O), 3.4 (s, CH<sub>2</sub>N), 3.0 (br, CH<sub>3</sub>N), 2.0~2.5 (br, CH<sub>2</sub>C=O), 1.1~1.9 (br, CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C)。IR: 1720 (m, ν<sub>C=O</sub>, エステル), 1630 cm<sup>-1</sup> (s, ν<sub>C=O</sub>, アミド)。

PBuOZOのメタクリル末端マクロモノマー(3)(R=Bu, R'=Me): <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.0 (s, *cis* CH=CC=O), 5.6 (s, *trans* CH=CC=O), 4.0~4.4 (br, CH<sub>2</sub>OC=O), 3.4 (s, CH<sub>2</sub>N), 3.0 (br, CH<sub>3</sub>N), 2.0~2.6 (br, CH<sub>2</sub>C=O), 1.9 (s, CH<sub>3</sub>C=C), 1.1~1.8 (br, CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C), 0.9 (br, CH<sub>3</sub>C)。IR: 1710 cm<sup>-1</sup> (m, ν<sub>C=O</sub>, エステル), 1630 (s, ν<sub>C=O</sub>, アミド)。

### 2.3.4 リビングPMeOZO(1)のメタクリル酸銀塩による停止

メタクリル酸銀塩(0.180 g, 0.93 mmol)、モレキュラーシーブ(3A, 3.00 g)、CH<sub>3</sub>CN(3.0mL)の混合物を、窒素下暗黒中室温で24h攪拌する。この混合物に1(0.258 g, 0.43 mmol)(R=Me; M<sub>n</sub>=600; n=4.9)の重合溶液を加え、60℃で6h攪拌した。褐色不溶分を濾別した後、濾液を1mLまで減圧濃縮する。



CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) を加えて生成する少量の不溶分を濾別する。濾液をEt<sub>2</sub>Oに加えて析出する沈殿を乾燥し、マクロモノマー **3** (R = R' = Me) 0.18 g (79%) を得た。

GPCによる  $M_n$  は610、 $M_w/M_n=1.19$ であった。生成物の<sup>1</sup>H NMRとIRスペクトルは、二段法によるマクロモノマーと基本的に一致した。

元素分析 CH<sub>3</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>ON)<sub>6.0</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)としての計算値：C, 57.03；H, 8.25；N, 13.76 (官能基導入率  $F=0.99$ )。分析値：C, 57.26；H, 8.08；N, 13.51。

アクリル酸銀塩を用いる停止反応も同様に行いマクロモノマー **3** (R = Me, R' = H) を得た。

### 2.3.5 リビングPMeOZOのメタクリル酸テトラメチルアンモニウムによる停止

メタクリル酸テトラメチルアンモニウム (0.100 g, 0.63 mmol)、モレキュラーシーブ (4A, 3.00 g)、DMF (4.0 mL) の混合物を窒素下室温で24 h 攪拌する。この溶液にリビングPMeOZO (**1**) (R = Me;  $M_n=600$ ;  $n=4.9$ ) を0.186 g (0.31 mmol) 含む重合溶液を加え、室温で96 h 攪拌した後、濾過する。濾液をEt<sub>2</sub>Oに加えて生成する沈殿を、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>Oにより再沈殿精製してマクロモノマー 0.11 g (64%) を得た。

### 2.3.6 トリエチルアミン存在下、リビングPBuOZO (**1**) (R = Bu) のアクリル酸による停止

BuOZO (0.633 g, 4.98 mmol)、MeOTs (0.208 g, 1.12 mmol)、CH<sub>3</sub>CN (3.0 mL) の混合物をアルゴン中80℃に24 h 加熱する。0℃に冷却した後、アクリル酸 (0.119 g, 9.65 mmol) とEt<sub>3</sub>N (0.167 g, 1.65 mmol) をこの順序で重合溶液に加え、80℃で15 h 加熱する。混合物を室温に冷却し溶媒を減圧留去す

る。残渣をCHCl<sub>3</sub> (20 mL) に溶解し、1N NaHCO<sub>3</sub> 水溶液で2回洗浄する。有機相を無水Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で乾燥した後減圧乾固してマクロモノマー **3** (R = Bu;  $M_n=700$ ; 0.519 g; 73%) を得た。

Et<sub>3</sub>N存在下のリビングPEtOZO (**1**) (R = Et) のアクリル酸による停止も同様に行い、マクロモノマー **3** (R = Et;  $M_n=720$ ) を収率84%で得た。

### 2.3.7 トリエチルアミン存在下、リビングPMeOZO (**1**) (R = Me) のアクリル酸による停止

MeOZO (0.560 g, 6.58 mmol)、MeOTs (0.186 g, 1.00 mmol)、CH<sub>3</sub>CN (3.0 mL) の混合物をアルゴン中80℃に24 h 加熱する。0℃に冷却した後、アクリル酸 (0.103 g, 1.43 mmol) とEt<sub>3</sub>N (0.200 g, 1.65 mmol) をこの順序で重合溶液に加え、80℃で15 h 加熱する。混合物を室温に冷却し溶媒を減圧留去する。残渣をCHCl<sub>3</sub> (20 mL) に溶解し、1N NaHCO<sub>3</sub> 水溶液で抽出する。水相を減圧乾固し、残渣をCHCl<sub>3</sub>中で6 h 攪拌して抽出する。濾過した後、濾液を減圧乾固してマクロモノマー **3** (0.577 g; 定量的) を得た。

### 2.3.8 ピリジン存在下、リビングPBuOZO (**1**) (R = Bu) のアクリル酸による停止

BuOZO (0.66 g, 5.79 mmol)、MeOTs (0.186 g, 1.00 mmol)、CH<sub>3</sub>CN (3.0 mL) の混合物をアルゴン中80℃に24 h 加熱する。0℃に冷却した後、アクリル酸 (0.151 g, 2.10 mmol) とピリジン (0.200 g, 2.58 mmol) をこの順序で重合溶液に加え、80℃で20 h 加熱する。混合物を室温に冷却し溶媒を減圧留去する。残渣をCHCl<sub>3</sub> (20 mL) に溶解し、1N NaHCO<sub>3</sub> 水溶液で2回洗浄する。有機相を無水Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で乾燥した後減圧乾固してマクロモノマー (**3**) (R = Bu;  $M_n=950$ ; 0.71 g; 97%;  $F=0.30$ ) を得た。

### 2.3.9 リビングPMeOZO (1) (R = Me) のトリメチルシリルメタクリ

#### ラートによる停止

トリメチルシリルメタクリラート (0.194 g, 1.23 mmol) とCH<sub>3</sub>CN (3 mL) の溶液に、リビングPMeOZO **1** を0.354 g (0.59 mmol) を含む重合溶液を加え、窒素下60℃に96 h加熱する。混合物を室温に冷却した後、Et<sub>2</sub>O (30 mL) を加えて沈殿するポリマーをCH<sub>3</sub>CN/Et<sub>2</sub>Oより再沈殿精製してマクロモノマー **(3)** (GPCによる  $M_n = 560$ ;  $M_w/M_n = 1.36$ ) の白色固形物0.24 g (72%) を得た。<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta = 7.4, 7.6$  (MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>), 6.1 (s, *cis* CH=CC=O), 5.6 (s, *trans* CH=CC=O), 4.2 (br, CH<sub>2</sub>OC=O), 2.9~3.9 (s, CH<sub>2</sub>N), 3.0 (s, CH<sub>3</sub>N), 2.3 (s, CH<sub>3</sub>Ar), 2.0 (s, CH<sub>3</sub>C=O)。IR: 1640 (s,  $\nu_{C=O}$ , アミド), 1720 cm<sup>-1</sup> (m,  $\nu_{C=O}$ , エステル)。 $\delta$  4.2および2.0のシグナルの積分比より、**3**の官能基導入率は42%で、トシラートアニオンの含有率は、CH<sub>3</sub>Nプロトンと芳香族プロトンの積分比より61%であった。

### 2.3.10 リビングPBuOZO (1) の、ナトリウム *p*-ビニルベンジルオキシド (10a) を用いる停止反応による *p*-ビニルベンジル型マクロモノマー (11a)

#### (R = Bu) の合成

**11a**の合成の典型的例をつぎに述べる (Entry 31, Table III)。BuOZO (1.980 g, 15.60 mmol) とMeOTs (0.630 g, 3.40 mmol) を、窒素下CH<sub>3</sub>CN (9 mL) 中で80℃、20 h加熱した。別途に、*p*-ビニルベンジルアルコール (0.820 g, 6.10 mmol) を窒素下THF (15 mL) 中でNaH (0.138 g, 5.75 mmol) により処理して**10a**の溶液を得た。この溶液に、リビングPBuOZOの溶液を加え、室温で90 h攪拌した後濾過した。濾液を減圧乾固下残渣をCHCl<sub>3</sub>に溶解した溶液を大量のヘキサンに投入して生成する沈殿を真空乾燥して、マクロモノマー **11a**の白色固形物2.21 g (89

%) を得た。 $M_n = 780$ ;  $M_w/M_n = 1.16$  (GPC)。<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN):

$\delta = 7.51 \sim 7.21$  (m; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6.99~6.53 (m; -CH=), 5.89~5.13 (m; =CH<sub>2</sub>), 4.54 (s; OCH<sub>2</sub>Ar), 3.38 (s; NCH<sub>2</sub>), 2.97 (d; CH<sub>3</sub>N), 2.23 (br; CH<sub>2</sub>C=O), 1.40 (br; CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C), 0.90 (t; CH<sub>3</sub>C)。IR: 1640 cm<sup>-1</sup> (s; C=O)。

元素分析 CH<sub>3</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>ON)<sub>5.0</sub>(C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O)としての計算値: C, 68.93; H, 9.90; N, 8.93。分析値: C, 69.18; H, 10.06; N, 8.68。

<sup>1</sup>H NMR スペクトルにおける $\delta$  7.51~7.21と2.97のシグナルの積分比より計算すると、**11a**の官能基導入率は0.99であった。

### 2.3.11 リビングPMeOZO (1) の、ナトリウム *p*-ビニルベンジルスルフィド (10b) を用いる停止反応による *p*-ビニルベンジル型マクロモノマー (11b) (R = Me) の合成

**11b**の合成の典型的例をつぎに述べる (Entry 41, Table III)。MeOZO (3.910 g, 46.00 mmol) とMeOTs (0.542 g, 2.91 mmol) を、窒素下CH<sub>3</sub>CN (21 mL) 中で80℃、24 h加熱した。別途に、*p*-ビニルベンジメルカプタン (0.787 g, 5.24 mmol) を窒素下THF (13 mL) 中でNaH (0.138 g, 5.75 mmol) により処理した後、CH<sub>3</sub>CN (10 mL) で希釈して**10b**の溶液を得た。この溶液に、リビングPMeOZOの溶液を加え、室温で24 h攪拌した後濾過した。濾液を減圧乾固した残渣をCH<sub>3</sub>CNに溶解した溶液を大量のEt<sub>2</sub>Oに投入して生成する沈殿を真空乾燥して、マクロモノマー **11b**の白色粉末2.00 g (93%) を得た。 $M_n = 1640$ ,  $M_w/M_n = 1.17$  (GPC)。<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta = 7.56 \sim 7.05$  (m, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.01~6.53 (m, -CH=), 5.92~5.15 (m, =CH<sub>2</sub>), 3.81 (s, SCH<sub>2</sub>Ar), 3.38 (s, NCH<sub>2</sub>), 2.98 (d, CH<sub>3</sub>N), 2.41 (br, N-C-CH<sub>2</sub>S), 1.92 (s, CH<sub>3</sub>C=O)。

IR: 1640 cm<sup>-1</sup> (s, C=O)。

元素分析 CH<sub>3</sub> (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>ON)<sub>15.2</sub> (C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>S) としての計算値: C, 58.33; H,

8.19; N, 14.60; S, 2.20。分析値: C, 58.15; H, 8.26; N,

14.39; S, 2.01。

### 2.3.12 生成物の分析

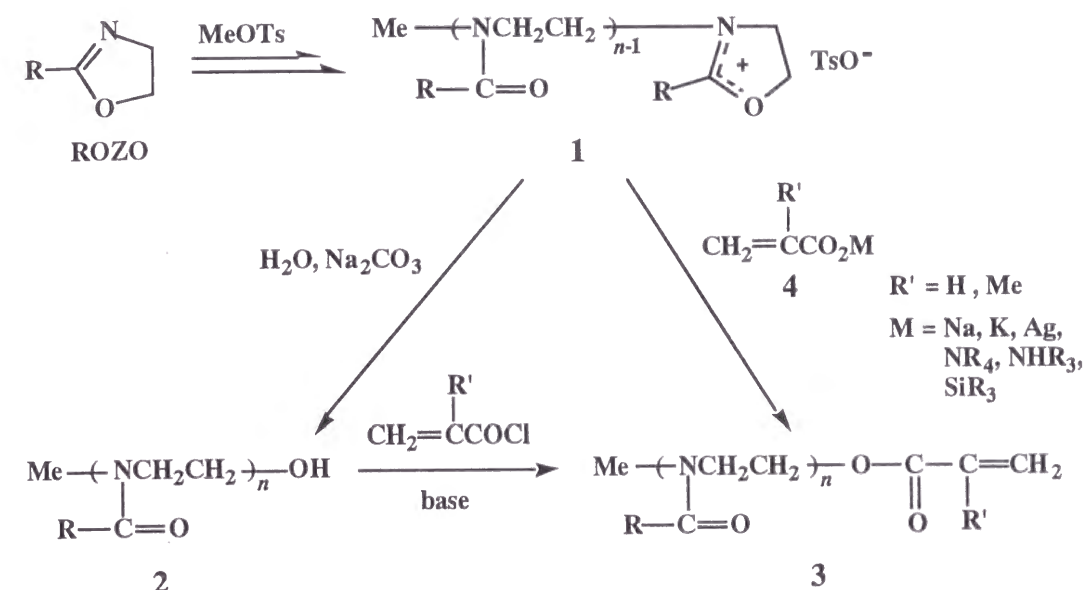
<sup>1</sup>H NMR スペクトルは JEOL・JNM-FX60Q型 FT NMR 分光計により、テトラメチルシランを標準物質として24℃で測定した。IRスペクトルは島津IR-27G型またはJASCO IR-810型 IR分光光度計により測定した。GPCに関しては、ポリスチレンを標準物質として東洋ソーダ HLC-802UR型 液体クロマトグラフにより、Tosoh TSK<sub>gel</sub> カラムを用いて、または島津 LC-3A型 液体クロマトグラフにより Shodex A803 または JASCO FINE PACK GEL 101 カラムを用いて測定した。VPOによる分子量測定は、コロナ117型 蒸気圧浸透計を用いてCHCl<sub>3</sub>を溶媒として40℃で測定した。

## 2.4 結果と考察

### 2.4.1 アクリル型およびメタクリル型マクロモノマーの合成

アクリル型およびメタクリル型マクロモノマーを二つの方法により合成した。一つは、PROZOのリビング重合の生長末端をNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の存在下に過剰の水で停止し、生成するPROZOアルコールをアクリロイルまたはメタクリロイルクロリドにより、塩基の存在下でアシル化する方法である(二段法)。第二の方法は、生長末端のオキサゾリニウム活性種を、アクリル酸またはメタクリル酸の金属塩またはテトラアルキルアンモニウム塩により、またはメタクリル酸のトリアルキルアンモニウム塩(酸と塩基の混合物)、シリルエステルにより停止して、アクリルまたはメタクリル基をポリマー末端に導入する方法である(直接一段法)。

Scheme 1

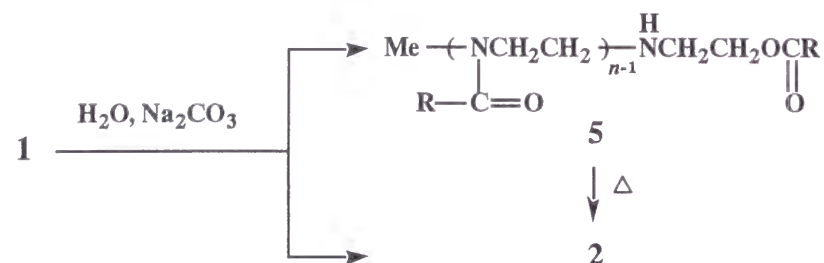


#### 2.4.1 a PROZOアルコールからのアクリルおよびメタクリル型マクロモノマーの合成(二段法)

ROZOマクロモノマー(R=Me, Et, Bu)をp-トルエンスルホン酸メチル(MeOTs)開始剤により、CH<sub>3</sub>CN中80℃、20hの加熱により重合させ、オキサゾリニウム活性種を有するリビングPROZO **1**を合成する。重合溶液に水とNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を加えて、室温で30min 攪拌して **1**の活性種を加水分解し、PROZOアルコール **2**とした。しかし、分離したポリマーのIRスペクトルによると、少量のエステルアミン型の生成物 **5**が共存していることが認められた。従って、**5**を **2**に変換する必要を生じたが、結局 **1**の反応混合物を水とNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の存在下に100℃で18h加熱することにより、加水分解と **5**から **2**への変換を良好に行うことが出来た。完全に変換が進行していることは、IRにおける **5**のエステルカルボニル基の消滅により確認された。生成ポリマーの構造は、全てアミドアルコール **2**であることが認められる。



Scheme 2



オキサゾリニウム塩 **6** の加水分解において、加水分解中間体 (**7**) の立体電子効果により主としてエステルアミン **8** が速度論的生成物として生ずると共に、アミドアルコール **9** が熱力学的生成物として生ずる<sup>15)</sup>。本研究のポリマー同族体の場合は、初めに生成した速度論的生成物 **5** は、反応混合物を 100℃ に (長時間) 加熱することにより、熱力学的に安定な生成物 **2** に完全に異性化した。生成物の <sup>1</sup>H NMR によると、エステルアミン (**5**) の存在は認められなかった。この反応では、**5** のエステルの加水分解も考えられるが、アセトニトリル中で水の量を少量に制限することによって、アミノ基のエステルに対する求核攻撃が優先すると思われる。**2** の鎖長 ( $n$ ) は、重合の仕込み比  $[\text{ROZO}]_0/[\text{MeOTs}]_0$  により容易に調節出来る。PROZO アルコールのアシル化は、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中室温で  $\text{Et}_3\text{N}$  の存在下にアクリロイルまたはメタクリロイルクロリドを作用させて行い、マクロモノマー (**3**) を得た (Table I)。<sup>1</sup>H NMR におけるアクリルまたはメタクリル基のビニルプロトンと、エステル酸素に隣接するメチレンプロトンのシグナルの積分比より、官能基導入率 ( $F$ ) 即ちマクロモノマー (**3**) 1 分子当たりのアクリルまたはメタクリル末端基の数は、ほぼ 1.0 であることが認められた。従ってアルコール **2** のマクロモノマー **3** への転換率は定量的と言うことになる。分離した収率の低くなっているのは、再沈殿操作に原因がある。GPC 分析によれば、**3** の分子量分布は狭い ( $M_w/M_n = 1.14 \sim 1.41$ )。R = Me および Et のマクロモノマーは、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{CHCl}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CN}$ 、DMF のような通常の有機溶媒に可溶のほか、水に溶解する。R = Bu の場合は水に不溶であるが、上記の有機溶媒の外  $\text{Et}_2\text{O}$  に可溶となる。

Table I. Synthesis of Acryl- and Methacryl-Type Macromonomers **3** from PROZO Alcohols **2**<sup>a</sup>

Entry	R	$M_n^b$ of <b>2</b>	R'	Yield <sup>c</sup> (%)	$M_n^d$	$n^d$	$\frac{M_w^d}{M_n}$
1	Me	1860	H	62	1900	21.3	1.14
2	Me	1860	Me	81	2010	22.4	1.40
3	Et	550	H	90	580	5.0	1.29
4	Et	1960	H	91	2110	20.4	1.37
5	Et	550	Me	92	590	4.9	1.15
6	Et	1960	Me	84	2180	21.1	1.32
7	Bu	3400	H	72	3530	27.1	1.35
8	Bu	3400	Me	82	3430	26.2	1.41

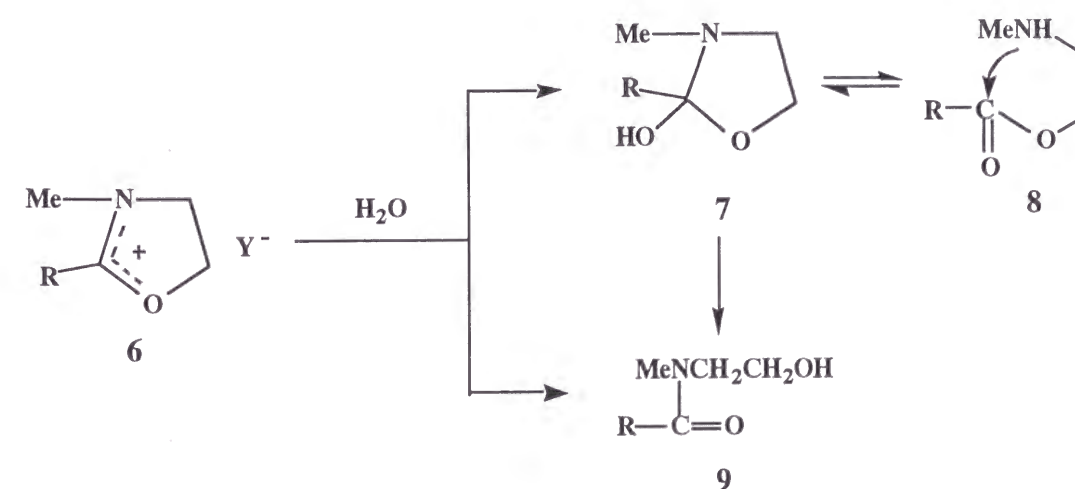
a)  $[\text{chloride}]_0/[\text{Et}_3\text{N}]_0/[\text{2}]_0 = 2.0/2.4/1.0$ ; solvent,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; temp., room temp.; time, 24 h.

b) Determined by <sup>1</sup>H NMR.

c) Isolated yield.

d) Determined by GPC.

Scheme 3





2.4.1.b 直接停止によるアクリルおよびメタクリル型マクロモノマーの合成（直接一段法）

アクリルおよびメタクリル型マクロモノマー **3** を、PROZO **1** のリビング生長種に対するカルボキシラートアニオンおよびメタクリル酸トリメチルシリル (**4**) の直接求核攻撃によっても合成した。停止剤として酸の塩を用いた反応では、これを含む溶液に乾燥用のモレキュラーシーブ (3A) を加えて 24 h 攪拌する。この混合物にリビングPROZO **1** の溶液を加え、Table II に示した条件で反応させる。CH<sub>3</sub>CN 中でナトリウム、カリウム、または銀塩を用いた場合、反応混合物は見かけ上不均一状態となる。しかし、これらの塩類は少量 CH<sub>3</sub>CN に溶解することが認められたので、停止反応は多分 **1** と溶解塩との間で行われ、マクロモノマー **3** を生成しているものと思われる。他方、テトラメチルアンモニウム塩の反応は、DMF および DMAc 中で均一状態で進行する。トリメチルシリルエステルの場合も、反応系は終始均一である。以上の全ての重合反応では、**3** の鎖長 (n) は [ROZO]<sub>0</sub>/[MeOTs]<sub>0</sub> 比で調節出来る。

検討した停止反応のうちで、銀塩 (Entry 13~16) は、反応条件次第で高い F 値のマクロモノマー **3** を高収率で与えるため、停止剤として非常に効果的であった。アクリルまたはメタクリル酸と Et<sub>3</sub>N の混合系も良好な停止剤を与えた。停止剤の効率を、高い F 値と収率を与えという意味で規定すると、これらは酸との比によって変化した。例えば、アクリル酸/Et<sub>3</sub>N の比を 0.48、1.0、2.3 と変化させると、1.0 の場合に最も良好な結果を与えた (Entry 27~29)。これらの場合、多分アクリル酸トリエチルアンモニウムが求核種となっているものであろう。PROZO の R の種類と酸の種類組み合わせによって、F 値は大きく左右され、R = Me および Et とアクリル酸 (Entry 25 および 26)、R = Bu とメタクリル酸 (Entry 30) の組み合わせが極めて良好な結果を与えた。銀塩の場合には R = Me とメタクリル酸の組み合わせが最も高い F 値を与えるのに比べると対照的であるが、この原因は現在のところ明らかでない。アクリル酸/ピリジン の系においては、低い F 値のマクロモノマー **3** が低収率でしか得られなかった。ナトリウムおよびカリウム塩、トリメチルシリルエステルは比較

Table II. Synthesis of Acryl- and Methacryl-Type Macromonomers **3** by Direct Termination

Entry	Polymerization <sup>a</sup>		Termination <sup>b</sup>					Macromonomer <b>3</b>				
	R	[ROZO] <sub>0</sub>	M	R'	Solvent	Temp. (°C)	Time (h)	Yield (%)	M <sub>n</sub> <sup>c</sup>	n <sup>c</sup>	M <sub>w</sub> <sup>c</sup>	
		[MeOTs] <sub>0</sub>									M <sub>n</sub>	F <sup>d</sup>
9	Me	5.2	Na	H	CH <sub>3</sub> CN	60	30	81	570	6.1	1.34	0.56
10	Me	5.2	Na	Me	CH <sub>3</sub> CN	60	30	80	590	6.1	1.28	0.71
11	Me	5.2	K	H	CH <sub>3</sub> CN	60	30	78	580	6.1	1.39	0.60
12	Me	5.2	K	Me	CH <sub>3</sub> CN	60	30	76	590	6.0	1.31	0.72
13	Me	5.2	Ag	H	CH <sub>3</sub> CN	60	20	68	590	6.0	1.23	0.89
14	Me	5.2	Ag	Me	CH <sub>3</sub> CN	60	6	79	610	6.0	1.19	0.99
15	Me	24.3	Ag	H	CH <sub>3</sub> CN	60	20	70	2280	25.9	1.36	0.90
16	Me	24.3	Ag	Me	CH <sub>3</sub> CN	60	10	75	2310	26.0	1.32	0.98
17	Et	6.5	Ag	Me	CH <sub>3</sub> CN	60	48	67	780	7.6	1.26	0.66
18	n-Pr	6.6	Ag	Me	CH <sub>3</sub> CN	60	48	72	940	7.7	1.41	0.58
19	Me	5.2	NMe <sub>4</sub>	H	DMF	rt	72	60	550	6.0	1.37	0.36
20	Me	5.2	NMe <sub>4</sub>	H	DMA	rt	72	57	530	5.8	1.45	0.36
21	Me	5.2	NMe <sub>4</sub>	H	CH <sub>3</sub> CN	60	12	59	550	5.8	1.40	0.52
22	Me	5.2	NMe <sub>4</sub>	Me	DMF	rt	96	64	580	6.0	1.36	0.61
23	Me	5.2	NMe <sub>4</sub>	Me	DMA	rt	96	52	560	6.1	1.29	0.31
24	Me	5.2	NMe <sub>4</sub>	Me	CH <sub>3</sub> CN	60	6	61	600	6.0	1.25	0.86
25	Me	6.6	NHEt <sub>3</sub> <sup>e</sup>	H	CH <sub>3</sub> CN	80	15	100	740	7.6	1.20	0.96
26	Et	5.6	NHEt <sub>3</sub> <sup>f</sup>	H	CH <sub>3</sub> CN	80	15	84	720	6.4	1.19	0.95
27	n-Bu	4.7	NHEt <sub>3</sub> <sup>g</sup>	H	CH <sub>3</sub> CN	80	15	88	760	5.8	1.35	0.82
28	n-Bu	4.5	NHEt <sub>3</sub> <sup>h</sup>	H	CH <sub>3</sub> CN	80	15	73	700	4.9	1.34	0.91
29	n-Bu	4.4	NHEt <sub>3</sub> <sup>i</sup>	H	CH <sub>3</sub> CN	80	15	78	760	5.3	1.44	0.88
30	n-Bu	4.7	NHEt <sub>3</sub> <sup>j</sup>	Me	CH <sub>3</sub> CN	80	15	79	520	3.3	1.21	0.95
31	n-Bu	5.8	NHPy <sup>k</sup>	H	CH <sub>3</sub> CN	80	15	97	950	8.8	1.32	0.30
32	Me	5.2	SiMe <sub>3</sub>	Me	CH <sub>3</sub> CN	60	96	72	560	6.0	1.36	0.42
33	Et	6.5	SiMe <sub>3</sub>	Me	CH <sub>3</sub> CN	60	96	69	820	7.6	1.42	0.60
34	n-Pr	6.6	SiMe <sub>3</sub>	Me	CH <sub>3</sub> CN	60	96	78	930	7.7	1.38	0.55

a) MeOTs initiator in CH<sub>3</sub>CN at 80°C for 20 h.  
b) [**4**]<sub>0</sub>/[**1**]<sub>0</sub> = 2.0.  
c) Determined by GPC.  
d) Functionality: the number of acrylate or methacrylate group per molecule.  
e) [Acrylic acid]<sub>0</sub>/[Et<sub>3</sub>N]<sub>0</sub> = 0.73.                      f) [Acrylic acid]<sub>0</sub>/[Et<sub>3</sub>N]<sub>0</sub> = 0.60.  
g) [Acrylic acid]<sub>0</sub>/[Et<sub>3</sub>N]<sub>0</sub> = 0.48.                      h) [Acrylic acid]<sub>0</sub>/[Et<sub>3</sub>N]<sub>0</sub> = 1.0.  
i) [Acrylic acid]<sub>0</sub>/[Et<sub>3</sub>N]<sub>0</sub> = 2.3.                      j) [Methacrylic acid]<sub>0</sub>/[Et<sub>3</sub>N]<sub>0</sub> = 2.4.  
k) [Acrylic acid]<sub>0</sub>/[Pyridine]<sub>0</sub> = 0.81.

的反応性が低い。トリメチルシリルエステルによる停止反応は多分、トシラートアニオンがトリメチルシリル基を攻撃してメタクリラートアニオンを生じ、これが **1** のオキサゾリニウム種を攻撃することによって起こっていると推定される。

$F$ を支配する因子は単純ではないが、基本的にはカルボキシラートアニオンが生成しやすい事、副生トシル酸塩が安定なこと、カルボン酸塩が溶けやすいこと、副生トシル酸塩が沈殿しやすいこと等が挙げられる。銀塩の結果が良いのは、主としてトシル酸塩がナトリウムおよびカリウム塩より安定なこと、およびカルボン酸塩が多少溶媒に溶けることによると思われる。テトラメチルアンモニウム塩では $F$ 値が低いのは、カルボキシラートアニオンは生成しやすいものの、トシル酸塩が沈殿しないためではないかと考えられる。しかし、トリメチルアンモニウム塩の場合は、カルボン酸と $R$ の種類によっても異なるとは言え、トシル酸塩が沈殿しないのになら $F$ 値の高い場合があり、これはテトラメチルアンモニウム塩とは仕込み方法が全く異なるため、別途の因子も考慮する必要があるだろう。シリルエステルの反応性の低いのは、カルボキシラートアニオンの分離のしにくさによると思われる。

マクロモノマーを大量に合成する観点より見た場合は、例えばメタクリル型マクロモノマーに関しては、 $R = Bu$ についてはメタクリル酸混合系、 $R = Me$ については二段法が、比較的適用が容易である。銀塩法は、銀塩を得るために多少大きな費用と労力が必要となる。アクリル型マクロモノマーに関しては、 $R = Me$  および  $Et$  についてはアクリル酸混合系が適切である。

#### 2.4.2 ビニルベンジル型マクロモノマー (11) の合成

リビングPROZO (1) の生長末端を、ナトリウム *p*-ビニルベンジルオキシド (10a) またはナトリウム *p*-ビニルベンジルスルフィド (10b) により停止して、*p*-ビニルベンジル型PROZOマクロモノマー (11) を合成した (Scheme 4)。停止剤法 (エンドキャップ法) によるスチリル型PROZOマクロモノマー合成の以前の報告では、ビニルベンジル基を持つ

Scheme 4



Table III. Synthesis of Vinylbenzyl-Type Macromonomers 11

Entry	Polymerization <sup>a</sup>		Termination <sup>b</sup>		Macromonomer <b>11</b>				
	R	[ROZO] <sub>0</sub>	X in <b>10</b>	Time (h)	Yield (%)	<i>M<sub>n</sub></i> <sup>c</sup>	<i>n</i> <sup>c</sup>	<i>M<sub>w</sub></i> <sup>c</sup>	<i>F</i> <sup>d</sup>
		[MeOTs] <sub>0</sub>						<i>M<sub>n</sub></i>	
35	Me	5.6	O	72	90	590	5.2	1.21	0.95
36	Et	4.7	O	72	91	660	5.2	1.20	0.97
37	Bu	4.6	O	90	89	780	5.0	1.16	0.99
38	Bu	14.7	O	90	91	1960	14.2	1.14	0.98
39	Bu	27.2	O	90	90	3560	26.8	1.17	1.00
40	Me	5.1	S	24	88	660	5.8	1.19	0.98
41	Me	15.8	S	24	93	1460	15.2	1.17	0.99
42	Et	5.3	S	24	92	710	5.5	1.22	1.00
43	Bu	4.8	S	24	89	800	5.0	1.18	1.00
44	Bu	16.2	S	24	93	2310	16.9	1.15	0.99
45	Bu	32.4	S	24	91	3930	29.6	1.19	1.00

a) MeOTs initiator in CH<sub>3</sub>CN at 80°C for 24 h.

b)  $[10]_0/[MeOTs]_0 = 1.7$ ; solvent, THF/ $CH_3CN$ ; temp., room temp.

c) Measured by GPC using poly(2-methyl-2-oxazoline) as a standard.

d) Functionality determined by  $^1\text{H}$  NMR.

第一アミン等が求核停止剤として使われており<sup>16)</sup>、生成するアンモニウム塩は遊離アミンに変換されていない。もし変換されたとしても、生成するN-H結合はラジカル重合で連鎖移動を受けやすく、実用上の問題点がある。

ROZOモノマー (R = Me, Et, Bu) は、開始剤の *p*-トルエンスルホン酸メチル (MeOTs) と共に、CH<sub>3</sub>CN中80℃で20 h加熱して重合させ、リビング活性種 (オキサゾリニウム塩) を有するPROZO (**1**) を合成した。**10a** および **10b** は、相当するアルコールおよびチオールをテトラヒドロフラン (THF) 中で処理して得たが、生成溶液にCH<sub>3</sub>CNを加えて希釈した。これは、PBuZOに比べてTHFに対する溶解度の低いPMeZOおよびPEtZOの溶解性を高めるためである。この溶液にリビングPROZO (**1**) を加え、室温で攪拌することによりマクロモノマー (**11**) を得た。反応中に徐々に、*p*-トルエンスルホン酸ナトリウムの沈殿を生ずる。

Table III に示したように、**11** の鎖長 (n) は [ROZO]<sub>0</sub> / [MeOTs]<sub>0</sub> の仕込み比により容易に調節できるが、GPCにより分子量分布 (MWD;  $M_w/M_n$ ) も狭いことが認められた。官能基導入率 (*F*) 即ちマクロモノマー1分子当たりのビニルベンジル基の数は、<sup>1</sup>H NMRにおけるフェニレンプロトン ( $\delta$  7.1~7.6) と *N*-メチルプロトン ( $\delta$  3.0) のシグナルの積分比より求めたが、概して1.0に極めて近い値となった。**10b** による停止は、**10a** による停止に比べると速やかに進行するが、これはオキシドイオンに比べてスルフィドイオンの求核性が高いことによると考えられる。

オキサゾリニウムカチオン (**1**) との反応において、前述のように水酸化物イオン<sup>15,17)</sup> は、オキサゾリニウムの2位を優先的に攻撃するが、メトキシドイオンの反応においても、2位攻撃が優先して環状生成物 **12** を与えやすい。しかし、今回の **10a** による **1** の停止反応では2位への求核攻撃は認められず、5位攻撃による開環生成物 **13** のみを得られた。オキシドアニオンが嵩高いビニルベンジル基を有するためであろう。

オキサゾリニウムイオンに対するアルコキシドおよびスルフィドイオンの反応性を、リビングPROZO (**1**) を用いて更に検討した。その結果を Table IV に示す。**1** の反応率100%

における生成物の収率は定量的であった。生成物中における環状生成物 **12** の割合は、<sup>1</sup>H NMRにおける5位のメチレンプロトンのシグナル ( $\delta$  4.57) と逆末端の *N*-メチルプロトンのシグナル ( $\delta$  2.94~2.96) との積分比より求めた。**13** の末端アルコキシル基に隣接するメチレンプロトンのシグナルは、 $\delta$  3.8 付近に NCH<sub>2</sub>のシグナルの肩として出現するため、定量には利用しにくい。R = Meの場合、**1** とMeONaとの反応では生成物中76%の **12** が認められ、これは文献の類似例の70%<sup>18)</sup> とほぼ一致しているが、求核試薬がEtONaおよび *tert*-BuOKになると **12** の割合はそれぞれ42および17%と大

**Table IV.** Termination of Living PROZO **1** with Alkoxide and Sulfide Ions<sup>a</sup>

					Product (12 + 13)	
1			NuM	Time <sup>b</sup> (h)	Yield (%)	12 <sup>c</sup>
Run	R	n				12 + 13
1	Me	5.7	MeONa	72	98	0.76
2	Me	5.7	EtONa	72	97	0.35
3	Me	5.7	<i>tert</i> -BuOK	144	95	0.04
4	Me	5.7	EtSNa	24	98	0
5	Bu	5.4	MeONa	80	95	0
6	Bu	5.4	EtONa	80	93	0
7	Bu	5.4	EtSNa	24	97	0

a) [NuM]<sub>0</sub> / [**1**]<sub>0</sub> = 1.7; solvent, CH<sub>3</sub>CN and THF mixture(3/5); temperature, room temperature.

b) Times required for 100 % conversion of **1**.

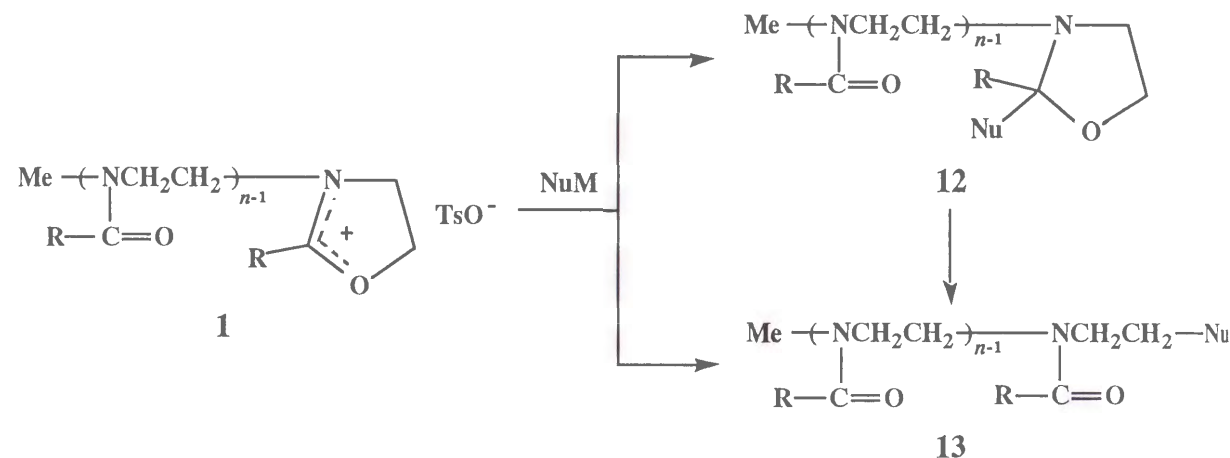
c) Determined by <sup>1</sup>H NMR.

きく低下した。このような反応性の違いの原因に対しては、塩基性の差異の寄与はあまり大きいとは考えられず、アルコキシドイオンの嵩高さの効果の寄与が大きいと思われる。即ち、



MeO- < EtO- < *tert*-BuO- の順に嵩高さが大きくなると、オキサゾリニウムイオンの2位のMe基との間の立体的反発が大きくなり、2位には結合しにくくなるものと思われる。このような結果は、ビニルベンジルオキシドイオンの反応性についての上記の推定をよく支持している。求核試薬が NaSEt の場合には **12** は全く認められなかった。Rが Bu の場合

Scheme 5



には、求核試薬がスルフィドおよびアルコキシドの何れに対しても **12** の生成は全く認められなかった。これは、Bu基による強い立体障害が主な原因と思われる (Scheme 5)。

## 2.5 結 論

本研究ではポリ(2-アルキル-2-オキサゾリン) (PROZO) 即ちポリ(N-アシルエチレンイミン) に官能基を導入し、PROZO鎖をもつアクリル型、メタクリル型、およびビニルベンジル型マクロモノマーを合成した。

これらのマクロモノマーは、2-アルキル-2-オキサゾリン (ROZO) のリビングカチオン重合により得られる、片末端活性のリビングポリマーに対するカルボキシラート、アルコ

キシド、スルフィドの各アニオンおよびトリメチルシリルメタクリラートの求核反応により、重合性基を導入して合成した (直接一段法)。ただし、アクリルおよびメタクリル型マクロモノマーは、リビングPROZOの活性末端の加水分解により生成するPROZOアルコールのエステル化によっても合成した (二段法)。

活性末端の2-オキサゾリニウムイオンに対する求核試薬の反応においては、求核原子が酸素の場合は2位への反応が優先しやすいが、イオウの場合には5位のみ作用し、2位への反応は認められない。求核原子が酸素の場合でも、試薬が嵩高くなれば2位を攻撃しにくくなる。

得られたマクロモノマーは、多様な応用面の可能性を有する。例えば、多様なビニルモノマーとのラジカル共重合により、PROZOグラフト鎖を有する構造の明確な共重合体を合成出来るが、これらは表面改質剤または界面活性剤<sup>30)</sup>として利用可能である。更に本合成法は、界面活性をもつブロック型マクロモノマーのような高機能化PROZOの合成に展開可能である。

## 2.6 文 献

- 1) カチオン重合に対する「親電子重合」の用語について: (a) S. Kobayashi, Ring-Opening Polymerization. ACS Symp. Ser. **1985**, NO. 286, 293. (b) 小林四郎, 高分子, **35**, 1022 (1986).
- 2) (a) S. Kobayashi, T. Mizutani, and T. Saegusa, Makromol. Chem., **185**, 441 (1984). (b) S. Kobayashi, N. Shimidzu, and T. Saegusa, Polym. Bull., **11**, 247 (1984). (c) S. Kobayashi, K. Morikawa, N. Shimidzu, and T. Saegusa, *ibid*, **11**, 253 (1984). (d) S. Kobayashi and T. Saegusa, Makromol. Chem. Suppl., **12**, 11 (1985). (e) S. Kobayashi and T. Saegusa, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", John Wiley and Sons, Inc., New York, Vol.4, 525 (1986). (f) S. Kobayashi, T. Igarashi, Y. Moriuchi, and T. Saegusa, Macromolecules, **19**, 535 (1986). (g) T. Saegusa and S. Kobayashi,

- Makromol. Chem. Macromol. Symp., **1**, 23 (1986). (h) S. Kobayashi, and T. Saegusa, Makromol. Chem. Macromol. Symp., **3**, 179 (1986). (i) M. H. Litt, T. T. Chen, and B. R. Hsieh, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., **24**, 3407 (1986). (j) M. H. Litt, B. R. Hsieh, I. M. Krieger, T. T. Chen, and H. L. Lu, J. Colloid Interface Sci., **115**, 312 (1987). (k) B. L. Rivas and S. I. Ananias, Polym. Bull., **18**, 189 (1987). (l) C. I. Simionescu, G. David, and M. Grigoras, Eur. Polym. J. **23**, 689, (1987). (m) J. M. Rodriguez-Parada and V. Percec, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., **25**, 2269 (1987). (n) P. A. Gunatillake, G. Odian, and D. A. Tomalia, Macromolecules, **20**, 2356 (1987). (o) Idem., Ibid, **21**, 1556 (1988). (p) S. Kobayashi, T. Igarashi, S. Iijima, and T. Saegusa, Ibid, **20**, 1729 (1987). (q) S. Kobayashi, M. Kaku, and T. Saegusa, Ibid, **21**, 334 (1988). (r) S. Kobayashi, M. Kaku, and T. Saegusa, Ibid, **21**, 1921 (1988).
- 3) S. Kobayashi, M. Kaku, S. Sawada, and T. Saegusa, Polym. Bull., **13**, 447 (1985).
- 4) R. C. Schulz, and E. Schwarzenbach, Makromol. Chem. Macromol. Symp., **13/14**, 495 (1988).
- 5) (a) 小林四郎、C. Merlesdorf、田辺隆喜、松尾康司、三枝武夫、 高分子学会予稿集、**35**, 248 (1986). (b) D. A. Tomalia and E. A. Zubrisky, U. S. Patent 4,011,376, 1977.
- 6) S. Kobayashi, H. Uyama, J. H. Choi, and Y. Matsumoto, Proc. Japan Acad., Ser B, **67**, 140 (1991).
- 7) S. Kobayashi, H. Uyama, J. H. Choi, and Y. Matsumoto, Polym International, **30**, 265 (1993).
- 8) S. Shoda, E. Masuda, M. Furukawa, and S. Kobayashi, J. Polym. Sci.

- Part A : Polym. Chem., **30**, 1489 (1992).
- 9) H. Witte and W. Seeliger, Liebigs Ann. Chem., **1974**, 996.
- 10) A. Chapman and A. D. Jenkins, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **15**, 3075 (1977).
- 11) J. G. Abramo, US Patent 3,055,947 (1962).
- 12) R. L. Letsinger, M. J. Kornet, V. Mahadevan, and D. M. Jerina, J. Am. Chem. Soc., **86**, 5163 (1964).
- 13) K. Mori and Y. Nakamura, J. Org. Chem., **34**, 4170 (1969).
- 14) 河合和三郎、堤 繁、工業化学雑誌、**62**, 1048 (1959).
- 15) (a) P. Deslongchamps, C. Lebreux, and R. J. Taillefer, Can, J. Chem., **51**, 1665 (1973). (b) P. Deslongchamps, S. Dube, C. Lebreux, D. R. Patterson, and R. J. Taillefer, Ibid, **53**, 2791 (1975).
- 16) S. Kobayashi, M. Kaku, S. Sawada, and T. Saegusa, Polym. Bull., **13**, 447 (1985).
- 17) S. Kobayashi, E. Masuda, S. Shoda, and Y. Shimano, Macromolecules, **22**, 2878 (1989).
- 18) Y. Chujo, E. Ihara, H. Ihara, and T. Saegusa, Macromolecules, **22**, 2040 (1989).

## 第3章 2-オキサゾリン類のリビング重合を利用するテレケリックスの合成

### 3.1 要 旨

ポリ(2-アルキル-2-オキサゾリン)(PROZO)鎖をもつ、グリコール、ジアミン、ジチオール、およびジカルボン酸のテレケリックスを合成した。官能基の導入は、ビス(2-オキサゾリニウム塩)を開始剤とする2-アルキル-2-オキサゾリンのカチオン開環重合で得られる、両末端活性のリビングPROZOの、求核試薬による停止反応を利用して行った。

グリコールおよびジアミンは、両活性末端を、水、アンモニア、またはアルキルアミンにより停止させて合成した。ジチオールは、(1)両末端に活性種を持つリビングPROZOをNaSHで停止する方法、および(2)O-エチルジチオ炭酸カリウムで停止して生成するビス(ジチオ炭酸エステル)をアミノリシスする方法により合成した。ジカルボン酸は、両末端活性のリビングPROZOをマロン酸ジ-*tert*-ブチルのナトリウム塩により停止して生成するPROZOテトラカルボン酸エステルを加水分解後、脱炭酸して得た。

### 3.2 緒 言

高分子鎖末端に官能基を有するテレケリックスは、官能基の数によって、モノテレケリックス、ジテレケリックス、トリテレケリックス、およびポリテレケリックスに分類される<sup>1)</sup>。テレケリックスは多様な高分子材料のビルディングブロックとして用いられており、今後更に大きな可能性を有する<sup>2,3)</sup>。テレケリックスは各種の高分子合成法により合成されるが、リビング重合を利用出来る場合には、単分散テレケリックスが高い官能基導入率で得られやすい<sup>2,3,4)</sup>。リビング重合によって官能基を導入する方法には、停止剤を利用する方法と開始剤を利用する方法があるが、多様な停止剤を用意出来る点より、前者が多く用いられる。

2-アルキル-2-オキサゾリン(ROZO)のカチオン開環重合は、条件によってはリビング重合となり、末端活性種として2-オキサゾリニウムイオンを有するリビングのポリ(2-アルキル-2-オキサゾリン)(PROZO)を与える<sup>5)</sup>。リビングPROZOに求核試薬

を作用させて停止反応を行うことにより、官能基が導入されている<sup>6,7)</sup>。PROZOはポリ(*N*-アシルエチレンイミン)の構造を有し、極性非プロトン溶媒の高分子同族体であると共に、アルキル基がメチルおよびエチル基の場合は親水性、ブチル基以上の炭素数では疎水性となる。このようなPROZO鎖を有するテレケリックスを用いて重合反応を行うことにより、多様な特性を有する高分子材料を合成出来るものと思われる。

本研究では、このような高分子合成を展望して、PROZO鎖の末端に水酸基、アミノ基、メルカプト基、およびカルボキシル基をそれぞれ有するジテレケリックスを、両末端に活性種(2-オキサゾリニウム塩)を有するリビングPROZOを、対応する求核試薬によって停止する反応を利用して合成した。

### 3.3 実 験

#### 3.3.1 原料および試薬

溶媒のCH<sub>3</sub>CNおよびPhCNはP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>より、Et<sub>2</sub>OおよびTHFは金属ナトリウムより、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、ジメチルホルムアミド(DMF)、およびジメチルアセトアミド(DMAC)はCaH<sub>2</sub>より蒸留した。市販の2-メチル-2-オキサゾリン(MeOZO)、2-エチル-2-オキサゾリン(EtOZO)、EtN<sub>3</sub>、およびPrNH<sub>2</sub>はKOHより蒸留した。*p*-トルエンスルホン酸メチル(MeOTs)、およびPhNCOは市販試薬を蒸留して用いた。エチレンジアミン(EDA)、NaH、O-エチルジチオ炭酸カリウム、およびCHCl<sub>3</sub>は市販品をそのまま用いた。2-*n*-プロピル-2-オキサゾリン(PrOZO)<sup>8)</sup>、2-*n*-ブチル-2-オキサゾリン(BuOZO)<sup>8)</sup>、2,2'-テトラメチレンビス(2-オキサゾリン)(**1**)<sup>8)</sup>、2,2'-オクタメチレンビス(2-オキサゾリン)(**1**)<sup>8)</sup>、マロン酸ジ-*tert*-ブチル<sup>9)</sup>、ジフェニルジアゾメタン(Ph<sub>2</sub>CN<sub>2</sub>)<sup>10)</sup>、およびNaSH<sup>11)</sup>は文献により合成した。アクリロイルおよびメタクリロイルクロリド、ヘキサメチルジシラザン、および水酸化テトラメチルアンモニウムは市販品をそのまま用いた。NH<sub>3</sub>のアセトニトリル溶液は、無水硫酸ナトリウムの存在下にCH<sub>3</sub>CNにNH<sub>3</sub>ガスを通過して

生成する溶液を、0.1 N HCl 溶液により滴定した。PrNH<sub>2</sub>のアセトニトリル溶液は、モレキュラーシーブ (3A) で乾燥した後、同様に滴定した。*N, N'*-ジメチル-2,2'-テトラメチレンビス (オキサゾリニウムトシラート) および *N, N'*-ジメチル-2,2'-オクタメチレンビス (オキサゾリニウムトシラート) (2) は文献の方法により得た<sup>12)</sup>。生成物は CH<sub>3</sub>CN/Et<sub>2</sub>O より再沈殿精製した。

### 3.3.2 リビングPMeOZO (3) の加水分解によるグリコール (4) の合成

開始剤 2 によるMeOZOの重合により得られた、リビングPMeOZO (3) (R=Me; y=8) (2.77 g, 1.45 mmol) の重合溶液に、水 (0.6 mL) と無水Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.34 g, 13.2 mmol) を加え、100℃で24 h 攪拌する。反応混合物を減圧乾固した残渣をCHCl<sub>3</sub> (10 mL) で2回抽出し、CHCl<sub>3</sub>相を無水Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で乾燥する。乾燥剤を除去後、CHCl<sub>3</sub>溶液をEt<sub>2</sub>Oに加えて生成する沈殿を乾燥して、PMeOZOグリコール (4) の白色粉末2.20 g (95%) を得た。*M<sub>n</sub>*=1480 (VPO); *p+q*=13.7。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.7~3.9 (br, CH<sub>2</sub>N), 3.0 (br, CH<sub>3</sub>N), 2.1~2.5 (br, NC(=O)CH<sub>2</sub>), 2.1 (s, CH<sub>3</sub>C=O), 1.3 (br, NC(=O)C(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CC(=O)N)。

元素分析 C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>ON)<sub>13.7</sub> (OH)<sub>2</sub> としての計算値: C, 57.37; H, 8.70; N, 14.83。分析値: C, 57.15; H, 8.82; N, 15.09。

### 3.3.3 ビス (ウレタン) (7) の合成

上で得たグリコール (4) (0.157 g, 0.11 mmol) をCH<sub>3</sub>CN (2 mL) に溶解して、フェニルイソシアナート (0.027 g, 0.23 mmol) を窒素下0℃で加え、60℃で3 h 攪拌した後、1 h 還流加熱した。CH<sub>3</sub>CN/Et<sub>2</sub>Oより再沈殿精製して、相当するビス (ウレタン) 7 の白色粉末0.171 g (94%) を得た。<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ =

8.9 (s, OC(=O)NHPh), 6.8~7.7 (m, OC(=O)NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.2 (br, CH<sub>2</sub>OC(=O)N), 2.7~3.9 (br, CH<sub>2</sub>N), 3.0 (br, CH<sub>3</sub>N), 2.1~2.5 (br, NC(=O)CH<sub>2</sub>), 2.0 (s, CH<sub>3</sub>C=O), 1.3 (br, NC(=O)C(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CC(=O)N)。IR: 3130 (w, ν<sub>NH</sub>, ウレタン), 1730 (m, ν<sub>C=O</sub>, ウレタン), 1640 cm<sup>-1</sup> (s, ν<sub>C=O</sub>, アミド)。

PMeOZO鎖両端へのフェニル基の導入率を、芳香族プロトンとCH<sub>3</sub>Nプロトンとの積分比より求めると、定量的であった (*F* = 2.0)。

元素分析 C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>ON)<sub>13.7</sub> (C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N)<sub>2</sub> としての計算値: C, 59.20; H, 8.08; N, 14.41。分析値: C, 59.43; H, 8.23; N, 14.64。

### 3.3.4 リビングPMeOZO (3) のアンモノリシスによるジアミン (6a) の合成

リビングPMeOZO (3) (R=Me; y=8) (0.580 g, 0.36 mmol) とメタノール (15 mL) の溶液に、NH<sub>3</sub> (0.74 mmol) のCH<sub>3</sub>CN溶液を窒素下0℃で加え30 min 攪拌すると白濁液となる。この溶液にEt<sub>2</sub>Oを加えて析出する油状物を乾燥して5aの粘ちょう油状物0.580 g (98%) を得た。<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 7.2, 7.6 (-O<sub>3</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C), 5.1 (br, CNH<sub>3</sub><sup>+</sup>), 2.7~4.1 (br, CH<sub>2</sub>N), 2.9 (br, CH<sub>3</sub>N), 2.1~2.5 (br, NC(=O)CH<sub>2</sub>), 2.3 (s, ArCH<sub>3</sub>), 2.0 (s, CH<sub>3</sub>C=O), 1.2 (br, NC(=O)C(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CC(=O)N)。

生成した5a (R=Me) とCH<sub>3</sub>CN (10 mL) の溶液にK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (5.0 g) を加え、得られる懸濁液を室温で48 h 攪拌する。不溶分を濾別した後、濾液をEt<sub>2</sub>Oに加えて生成する粉末を乾燥して6a (R=Me) (0.35 g, 90%) を得た。*M<sub>n</sub>*=1210 (VPO); *p+q*=10.5。<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 2.6~3.7 (br, CH<sub>2</sub>



N), 3.0 (s, CH<sub>3</sub>N), 2.1~2.5 (br, NC(=O)CH<sub>2</sub>), 2.0 (s, CH<sub>3</sub>C=O), 1.3 (br, NC(=O)C(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CC(=O)N)。

元素分析 C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>ON)<sub>10.5</sub> (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> としての計算値: C, 57.66; H, 8.97; N, 16.81。分析値: C, 57.43; H, 8.85; N, 17.08。

### 3.3.5 ビス(ウレア)(8)の合成

上で得たジアミン(6a) (R=Me) (0.182 g, 0.15 mmol) と CH<sub>3</sub>CN (2.5 mL) の溶液にフェニルイソシアナート (0.038 g, 0.32 mmol) をに窒素下に加え、0℃で2 h、室温で2 h 攪拌する。反応混合液を Et<sub>2</sub>O に加えて生成する沈殿を CH<sub>3</sub>CN / Et<sub>2</sub>O により再沈殿生成してビス(ウレア) 8 (R=Me, R'=H) の白色粉末 0.25 g (95%) を得た。<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 6.1 (s, PhNHC(=O)N), 2.7~4.0 (br, CH<sub>2</sub>N), 3.0 (br, CH<sub>3</sub>N), 2.1~2.5 (br, NC(=O)CH<sub>2</sub>), 2.0 (s, CH<sub>3</sub>C=O), 1.3 (br, NC(=O)C(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CC(=O)N)。このポリマーの官能基導入率は、<sup>1</sup>H NMR におけるフェニルプロトンと CH<sub>3</sub>N プロトンのシグナルの積分比よりほとんど 2.0 であった。

元素分析 C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>ON)<sub>10.5</sub> (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>ON<sub>2</sub>)<sub>2</sub> としての計算値: C, 59.79; H, 8.19; N, 15.98。分析値: C, 59.92; H, 8.30; N, 16.21。

### 3.3.6 リビング PMeOZO (3) の NaSH による停止反応を利用する PMeOZO ジチオール (9) の合成

ジチオール 9 の合成の典型的例をつぎに述べる (Entry 21, Table III)。MeOZO (2.960 g, 34.80 mmol) とテトラメチレンビス(オキサゾリニウムトシレート) (2) (*m* = 4) (1.610 g, 2.83 mmol)、CH<sub>3</sub>CN (16 mL) の混合溶液を窒素下 80℃ で

24 h 加熱した。無水 NaSH (0.476 g, 8.49 mmol) と CH<sub>3</sub>CN (5.0 mL) の懸濁液にリビングポリマーの溶液を窒素下に加え、室温で 6 h 攪拌した。生成混合物を濾過した後、濾液を大量の Et<sub>2</sub>O に投入して生成する沈殿を CH<sub>3</sub>CN / Et<sub>2</sub>O により再沈殿精製して PMeOZO ジチオール (9) の淡黄色固形物 3.790 g (95%) を得た。*M<sub>n</sub>* = 1270, *p* + *q* = 11.5, *M<sub>w</sub>* / *M<sub>n</sub>* = 1.21 (GPC)。<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 3.38 (s, NCH<sub>2</sub>), 2.95 (br, CH<sub>3</sub>N), 2.67 (m, CH<sub>2</sub>S), 1.98 (s, CH<sub>3</sub>C=O), 1.33 (t, SH)。IR: 1640 cm<sup>-1</sup> (s, C=O)。

元素分析 C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>ON)<sub>11.5</sub> (SH)<sub>2</sub> としての計算値: C, 54.80; H, 8.29; N, 14.88; S, 5.05。分析値: C, 55.03; H, 8.22; N, 15.14; S, 5.15。

### 3.3.7 PMeOZO ジチオール (9) とフェニルイソシアナートの反応による PMeOZO ビス(チオールウレタン) (11) の合成。

上で合成したジチオール 9 (0.423 g, 0.33 mmol) を CH<sub>3</sub>CN (5.0 mL) に溶解した溶液に、窒素下 0℃ でフェニルイソシアナート (0.083 g, 0.693 mmol) を加え、40℃ にして 3 h 攪拌した。反応溶液を Et<sub>2</sub>O に加えて生成する沈殿を CH<sub>3</sub>CN / Et<sub>2</sub>O により再沈殿精製して、相当するビス(チオールウレタン) (11) の淡黄色粉末 0.49 g (97%) を得た。<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 9.01 (s, NH), 7.78~6.60 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 3.38 (s, NCH<sub>2</sub>), 2.98 (br, CH<sub>3</sub>N), 2.74 (br, CH<sub>2</sub>S), 1.96 (s, CH<sub>3</sub>C=O)。IR: 1720 (m, チオールウレタン C=O), 1640 (s, アミド C=O), 1540 cm<sup>-1</sup> (m, チオールウレタン NH)。

元素分析 C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>ON)<sub>11.5</sub> (C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>ONS)<sub>2</sub> としての計算値: C, 57.29; H, 7.65; N, 14.38; S, 4.25。分析値: C, 57.53; H, 7.52; N, 14.15; S, 4.14。



$^1\text{H}$  NMR スペクトルにおけるフェニルプロトンと  $\text{CH}_3\text{N}$  プロトンとの積分比より、上で得たジチオール (Entry 66, Table VII) の官能基導入率は 1.96 であった。

### 3.3.8 $\text{O}$ -エチルジチオ炭酸カリウムを停止剤として用いるテレケリック・ポリ(2- $n$ -プロピル-2-オキサゾリン) (PPrOZO) ジチオール (9) (R = Pr) の合成

典型的例をつぎに述べる (Entry 34, Table IV)。PrOZO (2.733 g, 24.15 mmol) とテトラメチレンビス(オキサゾリニウムトシラート) **2** ( $m=4$ ) (1.431 g, 2.52 mmol)、 $\text{CH}_3\text{CN}$  (1.2 mL) の混合溶液を窒素下 80℃ で 24 h 加熱した。生成したリビングポリマーの溶液を、 $\text{O}$ -エチルジチオ炭酸カリウム (0.964 g, 6.04 mmol) と  $\text{CH}_3\text{CN}$  (50 mL) の溶液に室温窒素下に加え、6 h 撹拌した。生成する沈殿を濾過後、濾液を減圧乾固した残渣の固形物を  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  に溶解し、生成溶液を濾過した濾液を減圧乾固して PPrOZO-ビス(ジチオカーボナート) (**10**) の淡黄色固形物 3.72 g (95%) を得た。生成物の一部 (0.51 g) を分析のために分離した。 $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) :  $\delta$  = 4.67 (q,  $\text{OCH}_2$ ), 3.38 (s,  $\text{NCH}_2$ ), 2.97 (br,  $\text{CH}_3\text{N}$ ), 2.71 (br,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 2.27 (br,  $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$ ), 1.40 (m,  $\text{CH}_2\text{-C-C}=\text{O}$ ), 1.37 (t,  $\text{O-C-CH}_3$ ), 0.91 (t,  $\text{CH}_3\text{-C-C-C}=\text{O}$ )。IR : 1640 (s,  $\text{C}=\text{O}$ ), 1050  $\text{cm}^{-1}$  (m,  $\text{C}=\text{S}$ )。

元素分析  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ON})_{10.9}(\text{C}_3\text{H}_5\text{OS}_2)_2$  としての計算値 : C, 58.85 ; H, 9.00 ; N, 10.62 ; S, 7.54。分析値 : C, 58.58 ; H, 8.89 ; N, 10.78 ; S, 7.36。

生成物の残り (3.21 g) を EDA (20 mL) に溶解し、30℃ で 3 h 撹拌した。反応溶液を 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  と氷の混合物に注入し生成物を  $\text{CHCl}_3$  で抽出した。 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  で乾燥後、溶液を減圧乾固して PPrOZO ジチオール (9) の淡黄色固形物 2.62 g (92%) を得た。 $M_n = 1530$ ,  $p+q = 10.9$ ,  $M_w/M_n = 1.20$  (GPC)。 $^1\text{H}$  NMR

( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) :  $\delta$  = 3.38 (s,  $\text{NCH}_2$ ), 2.94 (d,  $\text{CH}_3\text{N}$ ), 2.62 (m,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 2.29 (br,  $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$ ), 1.44 (m,  $\text{CH}_2\text{-C-C}=\text{O}$ ), 0.92 (t,  $\text{CH}_3\text{-C-C-C}=\text{O}$ )。IR : 1640  $\text{cm}^{-1}$  (s,  $\text{C}=\text{O}$ )。

元素分析  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ON})_{10.9}(\text{SH})_2$  としての計算値 : C, 60.92 ; H, 9.51 ; N, 11.84 ; S, 4.20。分析値 : C, 60.84 ; H, 9.38 ; N, 11.99 ; S, 4.12。

ビス(チオールウレタン)の $^1\text{H}$  NMR スペクトルに基づいて求めた官能基導入率は、1.94 であった。

### 3.3.9 マロン酸ジ-*tert*-ブチルナトリウム塩 (12) を停止剤として利用する PMeOZO ジカルボン酸 (12) (R = Me) の合成

**15** の合成の典型的一例をつぎに述べる (Entry 36, Table V)。MeOZO (2.376 g, 27.92 mmol) と **2** ( $m=4$ ) (1.783 g, 3.14 mmol) を窒素下  $\text{CH}_3\text{CN}$  (13 mL) 中で、80℃ に 24 h 加熱した。生成したリビングポリマーの溶液を、**12** (4.789 g, 20.10 mmol) の THF (30 mL) と  $\text{CH}_3\text{CN}$  (30 mL) の溶液に加え、室温で 3 日間撹拌した。不溶分を濾去した濾液を減圧乾固して、マロン酸ジ-*tert*-ブチルエステル構造を両末端に有するテレケリックポリマー (**13**) 4.26 g (96%) を得た。 $M_n = 1470$ ,  $p+q = 8.1$ ,  $M_w/M_n = 1.21$  (GPC)。 $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) :  $\delta$  = 3.41 (s,  $\text{NCH}_2$ ), 2.96 (br,  $\text{CH}_3\text{N}$ ), 2.11 (s,  $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$ ), 1.47 (s, ( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>C)。IR : 1740 (m, エステル  $\text{C}=\text{O}$ ), 1640  $\text{cm}^{-1}$  (s, アミド  $\text{C}=\text{O}$ )。

元素分析  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2(\text{C}_4\text{H}_7\text{ON})_{2.1}(\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_4)_2$  としての計算値 : C, 54.11 ; H, 7.98 ; N, 9.60。分析値 : C, 54.55 ; H, 8.31 ; N, 9.87。

**13** (3.231 g, 2.20 mmol) と  $\text{CH}_3\text{CN}$  (30 mL) の溶液に、クロロトリメチルシラン (1.912 g, 17.6 mmol) と NaI (2.243 g, 14.96 mmol) を加え、

40℃で1 h 加熱する。混合物を濾過した後、濾液をEt<sub>2</sub>Oに投入して生成する沈殿をCH<sub>3</sub>CN (30 mL) に溶解し、0.1 N HCl (5 mL) を加えて室温で25 min 加熱した。反応溶液を減圧乾固した残渣をCH<sub>3</sub>OH (50 mL) に溶解し、Amberlist A-26 (1.00 g, 3.5 meq) を加えて室温で5 h 攪拌する。濾過後、濾液をEt<sub>2</sub>Oに加えて生成する沈殿を減圧乾固した。生成物をPhCN (10 mL) に溶解して130℃に3 h 加熱した後、透明溶液をEt<sub>2</sub>Oに加えて生成する沈殿をCH<sub>3</sub>CN/Et<sub>2</sub>Oにより再沈殿精製して、

PMeOZO ジカルボン酸 (**15**) 2.11 g (93 %) を得た。<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN) : δ = 3.37 (s, NCH<sub>2</sub>), 2.98 (br, CH<sub>3</sub>N), 2.47 (br, CH<sub>2</sub>COO), 2.01 (s, CH<sub>3</sub>C=O)。IR : 1705 (m, カルボキシル C=O), 1640 cm<sup>-1</sup> (s, アミド C=O)。

元素分析 C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>ON)<sub>2.5</sub> (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> としての計算値 : C, 56.24 ; H, 8.26 ; N, 13.77。分析値 : C, 56.03 ; H, 8.12 ; N, 13.99。

### **15 と Ph<sub>2</sub>CN<sub>2</sub> との反応による PMeOZO ビス (ベンズヒドリルエステル) (16) の合成**

**15** (0.374 g, 0.35 mmol) とCH<sub>3</sub>CN (5 mL) の溶液に、Ph<sub>2</sub>CN<sub>2</sub> (0.204 g, 1.05 mmol) とCH<sub>3</sub>CN (5 mL) の溶液を窒素下に加え、30 min 還流加熱した。反応溶液をEt<sub>2</sub>Oに加えて生成する沈殿を乾燥して、相当するビス (ベンズヒドリルエステル) (**16**) の白色粉末 0.47 g (96 %) を得た。 $M_n = 1400$ ,  $p+q = 8.5$ ,  $M_w/M_n = 1.23$  (GPC)。<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN) : δ = 7.26 (s, Ph), 3.36 (s, NCH<sub>2</sub>), 2.96 (br, CH<sub>3</sub>N), 2.40 (br, CH<sub>2</sub>COO), 1.98 (s, CH<sub>3</sub>C=O)。IR : 1740 (m, エステル C=O), 1640 cm<sup>-1</sup> (s, アミド C=O)。

元素分析 C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>ON)<sub>2.5</sub> (C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> としての計算値 : C, 65.19 ; H, 7.74 ; N, 10.50。分析値 : C, 65.38 ; H, 7.56 ; N,

10.74。

**16** の<sup>1</sup>H NMR における、δ 7.26 および 2.96 のシグナルの積分比より求めた**15**の官能基導入率は、1.96であった。**16**の $M_n$  (1400) より**15**の $M_n$ は1070と求められた。

### **15 (R = Me, Et) 中のカルボキシル基の滴定**

PROZO ジカルボン酸 (**15**) (R = Me, Et) を水に溶解し、フェノールフタレイン指示薬存在下に 0.1 N NaOH で滴定した。

### **3.3.10 生成物の分析**

<sup>1</sup>H NMR スペクトルは JEOL JNM FX60Q 型 FT NMR 分光計により、テトラメチルシランを標準物質として24℃で測定した。IR スペクトルは島津 IR-27G 型または JASCO IR-810 型 IR 分光光度計により測定した。GPC に関しては、ポリスチレンを標準物質として東洋ソーダ HLC-802UR 型 液体クロマトグラフにより、Tosoh TSKgel カラムを用いて、または島津 LC-3A 型 液体クロマトグラフにより Shodex A803 または JASCO FINE PACK GEL 101 カラムを用いて測定した。VPO による分子量測定は、コロナ 117 型 蒸気圧浸透計を用いてCHCl<sub>3</sub>を溶媒として40℃で測定した。

## **3.4 結果と考察**

ビス (2-オキサゾリン) (**1**) をMeOTs と反応させるとビス (オキサゾリニウムトシラート) (**2**) を与える。**2** を開始剤としてROZO を重合させると、両末端に生長活性種を有するリビングPROZO (**3**) が生成する。**3** の両活性末端の、求核試薬による停止反応を利用して、PROZO 鎖をもつグリコール、ジアミン、ジチオール、ジカルボン酸のテレケリックスを合成した。ROZO の重合はCH<sub>3</sub>CN 中80℃で行った。

### 3.4.1 テレケリックグリコール (4) の合成

3 の活性末端を加水分解して PROZO グリコール 4 に転化する場合には、水と  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の存在下に  $100^\circ\text{C}$  に 24 h 加熱した (Table I)。生成したテレケリックス 4 の一部を  $F$  値の定量のためにフェニルイソシアナートを作用させて相当するビス (ウレタン) (7) とした。7 の  $^1\text{H}$  NMR におけるフェニルプロトンと  $N$ -メチルプロトンのシグナルの積分比より  $F$  値を求めたが、1 分子当たりの水酸基の含有率は 1.94 以上であった。加水分解前後の 3 および 4 の分子量は VPO により求めたが、互いの分子量の差は全ての実験を通し

Scheme 1

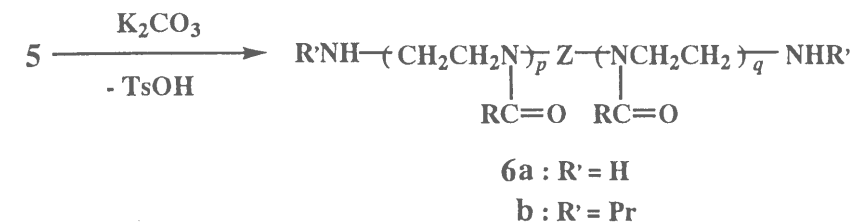
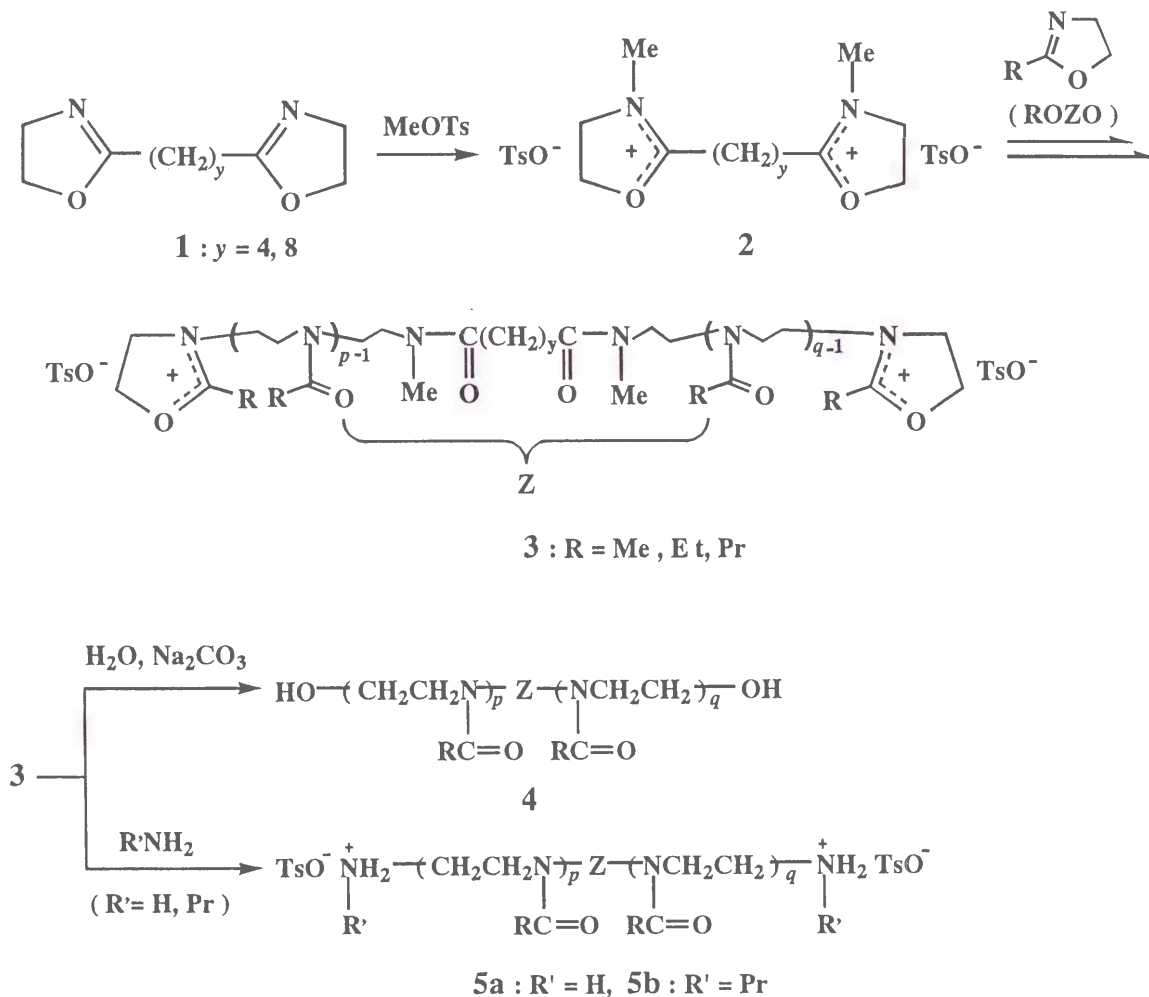


Table I. Synthesis of PROZO Glycols 4

Entry	$y$	$R$	Polymerization <sup>a</sup>		Hydrolysis <sup>b</sup>		PROZO glycol 4		
			$[\text{ROZO}]_0/[\mathbf{2}]_0$	$M_n^c$ of $\mathbf{3}$	$\mathbf{3}$ (mmol)	$\text{H}_2\text{O}$ (mL)	Yield (%)	$M_n^c$	$p+q^c$
1	8	Me	14.3	1910	1.45	0.6	95	1480	13.7
2	8	Me	21.3	2480	2.02	1.1	94	2080	20.7
3	8	Me	34.4	3600	1.04	0.9	92	3150	33.3
4	8	Me	46.9	4660	1.12	1.3	97	4200	45.6
5	4	Me	13.9	1830	2.02	0.8	92	1400	13.4
6	4	Me	35.8	3690	0.84	0.8	96	3240	35.0
7	8	Et	12.0	1960	1.50	0.5	91	1570	12.6
8	8	Et	24.9	3280	0.73	0.5	96	2850	25.6
9	8	Pr	12.0	1980	2.24	0.7	90	1600	11.3
10	8	Pr	25.1	3520	0.82	0.6	95	3060	24.2

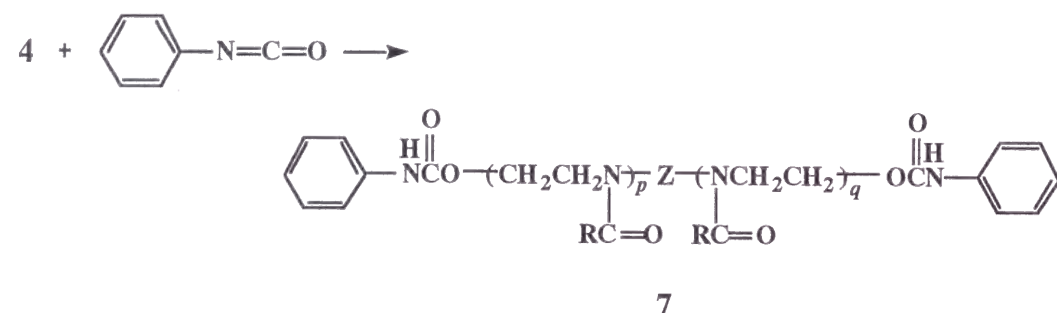
a) Bis(oxazolinium)(2) initiator in  $\text{CH}_3\text{CN}$  at  $80^\circ\text{C}$  for 25 h.

b) Temp.,  $100^\circ\text{C}$ ; time, 24h.

c) Determined by VPO.

て 300~500 であった。この差は、計算値の 308 ( $2 \times \text{TsO} - 2 \times \text{OH}$ ) に近接しており、3 と 4 の構造を支持する一つの因子である。重合度の  $p+q$  値は ROZO と 2 の仕込み比とよく一致しており、重合がリビング重合であって 2 による開始反応が生長反応に比べて速いことを示唆している。

Scheme 2



### 3.4.2 テレケリックジアミン (6) の合成

PROZOジアミン (6) は、アンモニアまたは *n*-プロピルアミンのアセトニトリル溶液を、リビングPROZO 3 の重合溶液に 0℃ で作用させて合成した。生成物のPROZOビス (アンモニウム塩) (5) は、溶媒を蒸発させると油状物となるが、その構造は <sup>1</sup>H NMR により確認した。5 のアセトニトリル溶液を無水 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> で処理して遊離ジアミン 6 を得た。5 より *p*-トルエンスルホン酸 (TsOH) が完全に除去されているのは、分離した 6 の <sup>1</sup>H NMR における CNH<sub>2</sub><sup>+</sup>R と <sup>-</sup>O<sub>3</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C に関するプロトンが、全く認められないことより確認した。これらテレケリックジアミン 6 は、相当するビス (ウレア) 8 に容易に転化出来、8 の <sup>1</sup>H NMR よりポリマーの両末端は定量的にアミノ化されていることが認められた。即ち、1 分子当たりのアミノ基の *F* 値は 1.94 以上であった。3 から 6 に変化するることによる分子量の変化は、全てを通して計算値とほぼ一致した (Entries 11~20)。6 の *p*+*q* 値はここでも [ROZO]<sub>0</sub>/[2]<sub>0</sub> の仕込み比とよく一致した。これらの結果より、6a と 6b の構造がよく支持される。

Table II. Synthesis of PROZO Diamines 6

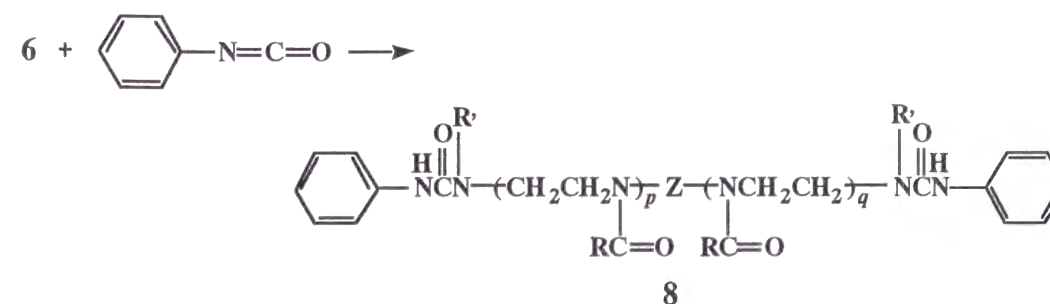
Entry	Polymerization <sup>a</sup>				Amination <sup>b</sup>		PROZO diamine <b>6</b>			
	<i>y</i>	<i>R</i>	[ROZO] <sub>0</sub> /[ <b>2</b> ] <sub>0</sub>	<i>M<sub>n</sub></i> <sup>c</sup> of <b>3</b>	<b>3</b> (mmol)	NH <sub>3</sub> or PrNH <sub>2</sub> (mmol)	Struc- ture	Yield (%)	<i>M<sub>n</sub></i> <sup>c</sup>	<i>p</i> + <i>q</i> <sup>c</sup>
11	8	Me	9.8	1610	0.36	0.75	<b>6a</b>	88	1210	10.5
12	8	Me	21.3	2480	0.24	0.52	<b>6a</b>	92	2160	21.7
13	8	Me	34.4	3600	0.42	0.85	<b>6a</b>	91	3230	34.3
14	4	Me	13.9	1830	0.30	0.62	<b>6a</b>	86	1340	12.7
15	8	Et	22.1	2970	0.62	1.29	<b>6a</b>	87	2580	22.9
16	8	Pr	20.4	3170	0.40	0.84	<b>6a</b>	88	2720	21.3
17	8	Me	11.3	1750	0.41	0.84	<b>6b</b>	89	1430	12.1
18	8	Me	21.3	2680	0.56	1.16	<b>6b</b>	84	2350	22.9
19	8	Me	34.4	3900	0.31	0.62	<b>6b</b>	94	3550	37.0
20	4	Me	13.9	1920	0.35	0.71	<b>6b</b>	93	1570	14.4

a) Bis(oxazolinium) 2 initiator in CH<sub>3</sub>CN at 80℃ for 25 h.

b) Temp., 0℃; time, 30 min.

c) Determined by VPO.

Scheme 3

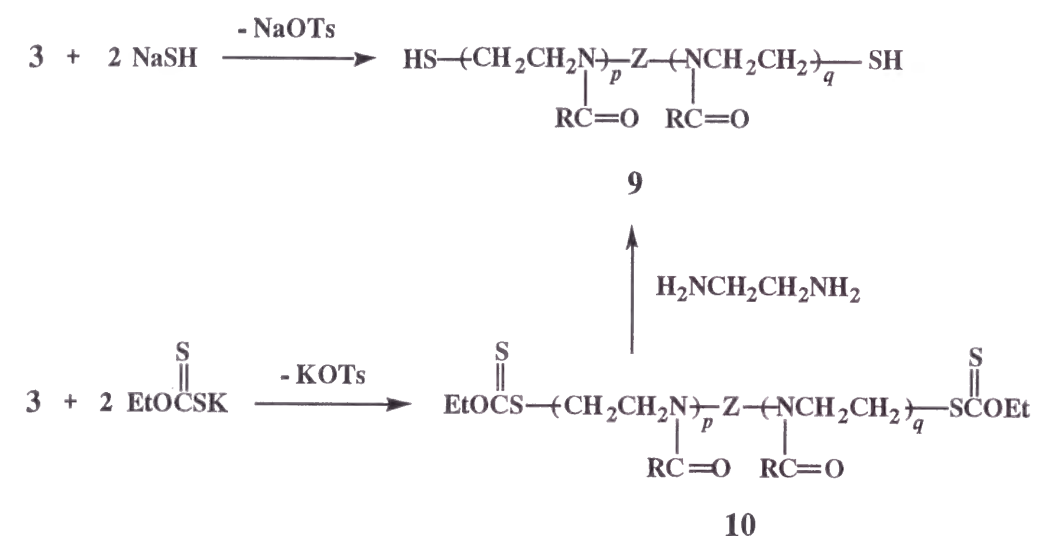




### 3.4.3 テレケリックジチオール (9) の合成

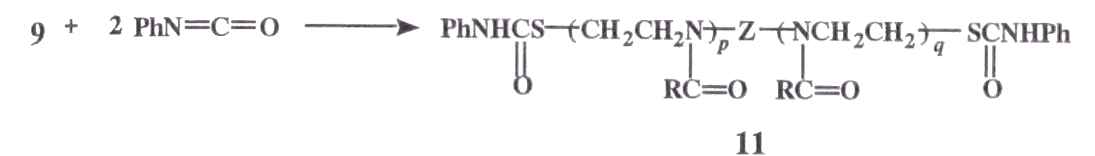
両末端にメルカプト基をもつPROZOテレケリックス（PROZO ジチオール、**9**）を、**3** の生長種をそれぞれ水硫化ナトリウム（NaSH）またはO-エチルジチオ炭酸カリウムで停止させる反応を利用して合成した。ジチオール合成に用いた方法の一つは、リビングPROZO**3** を無水NaSHにより室温で停止させる方法である。NaSHとCH<sub>3</sub>CNの懸濁液に、リビングPROZO（**3**）の溶液を加えてかき混ぜた。**3** は、6～24 h後に定量的に停止される。生成したテレケリックス**3** は、フェニルイソシアナートで処理すると定量的

Scheme 4



にビス(チオールウレタン) (**11**) となるが、この  $^1\text{H}$  NMR により **9** の官能基導入率 ( $F$ ) を求めた。即ち、フェニルプロトン ( $\delta$  7 付近) と  $N$ -メチルプロトン ( $\delta$  2.97~2.98) の積分比により、**11** の官能基導入率を求めるとほぼ2.0となり、**9** の  $F$  値も良好であることが認められた (Table III)。オキサゾリニウムイオン上のアルキル鎖長が長くなると、**3** の完全転化に要する時間が長くなると共に、 $F$  値も多少低い値となった。これは、オキサゾリニウムイオンの求電子性が、Rの鎖長の増加と共に減少するためと思われる。

Scheme 5

Table III. Synthesis of Dithiols **9** by Termination of Living PROZO **3** with NaSHa

Entry	Polymerization <sup>b</sup>			Termination <sup>c</sup>	Dithiol <b>9</b>				
	<i>m</i> in <b>2</b>	R	[ROZO] <sub>0</sub>		Yield (%)	<i>M<sub>n</sub></i> <sup>d</sup>	<i>p+q</i> <sup>d</sup>	<i>M<sub>w</sub></i> <sup>d</sup>	<i>F</i> <sup>e</sup>
			[ <b>2</b> ] <sub>0</sub>					<i>M<sub>n</sub></i>	
21	4	Me	12.3	6	95	1270	11.5	1.21	1.96
22	4	Me	24.8	6	93	2310	23.7	1.15	1.92
23	4	Me	36.8	6	92	3260	34.9	1.20	1.94
24	8	Me	15.4	6	96	1650	14.8	1.16	1.98
25	8	Me	25.0	6	91	2390	24.0	1.19	1.96
26	4	Et	11.2	24	92	1470	11.9	1.17	1.90
27	8	Et	13.1	24	93	1690	13.5	1.18	1.88
28	4	Pr	11.4	72	90	1500	10.7	1.17	1.82

a) See structures **9** and **11**.

b) In  $\text{CH}_3\text{CN}$  at  $80^\circ\text{C}$  for 24 h.

c)  $[\text{NaSH}]_0/[\mathbf{2}]_0 = 3.0$ ; at room temperature.

d) Measured by GPC using poly(2-methyl-2-oxazoline) as a standard.

e) Obtained for the corresponding samples of **11** determined by  $^1\text{H}$  NMR.

第二の方法は、リビングPROZO **3** をO-エチルジチオ炭酸カリウムで停止してビス（ジチオカーボナート）（**10**）にすることを利用するものである（Table IV）。停止反応は室温で撹拌するのみで完全に進行し、副生するカリウムトシレートはCH<sub>3</sub>CN溶液より沈殿す

るので、ろ過により完全に除去することが出来る。**10** はエチレンジアミン (EDA) で処理することにより、**9** に転化出来る<sup>13)</sup>。この方法による **9** の *F* 値は、何れの場合 (R=Me, Et, Pr) も 2.0 に極めて近い値であった。

以上のように、NaSH および *O*-エチルジチオ炭酸カリウムの双方から生ずるスルフィドイオンは、リビング PROZO **3** の求核停止において良好な反応性を示すと共に、オキサゾリニウムイオン上の 2 位攻撃による生成物の存在は認められなかった。

**Table IV.** Synthesis of Dithiols **9** via PROZO-bis(dithiocarbonate)**10**<sup>a</sup>

Entry	<i>m</i> in <b>2</b>	R	Polymerization <sup>b</sup>		Termination <sup>c</sup>		Dithiol <b>9</b> <sup>d</sup>		
			[ROZO] <sub>0</sub>		[EtOCSSK] <sub>0</sub>		Yield (%)	<i>M<sub>w</sub></i> <sup>e</sup>	
			[ <b>2</b> ] <sub>0</sub>	[ <b>2</b> ] <sub>0</sub>	[ <b>2</b> ] <sub>0</sub>	[ <b>2</b> ] <sub>0</sub>		<i>M<sub>n</sub></i>	<i>F</i> <sup>f</sup>
74	4	Me	10.7	2.4	90	1150	10.1	1.20	1.94
75	4	Me	24.8	2.4	87	2310	23.7	1.16	1.96
76	4	Me	36.8	2.4	89	3290	35.2	1.18	1.90
77	8	Me	10.6	2.4	90	1230	10.4	1.21	1.92
78	4	Et	11.9	2.4	86	1440	11.6	1.17	1.94
79	4	Pr	9.6	2.4	87	1530	10.9	1.20	1.94
80	4	Pr	26.2	2.4	91	3190	25.6	1.19	1.90

a) See structures **9**-**10**.

b) In CH<sub>3</sub>CN at 80°C for 24 h.

c) At room temperature for 3 h.

d) After treating PROZO-bis(dithiocarbonate) **10** with ethylenediamine at 30°C for 3 h.

e) Measured by GPC using poly(2-methyl-2-oxazoline) as a standard.

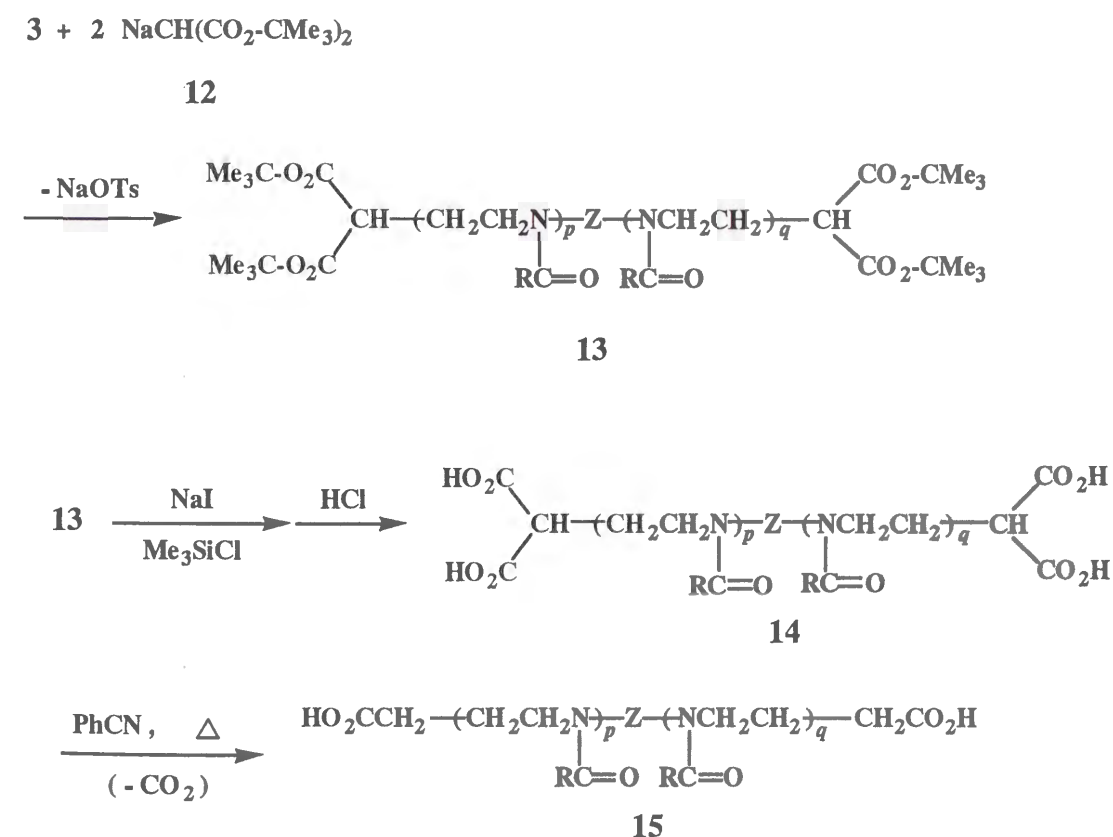
f) Determined by <sup>1</sup>H NMR of **11**.

#### 3.4.4 テレケリックジカルボン酸 (**15**) の合成

リビング PROZO (**3**) に、マロン酸のジ-*tert*-ブチルエステルのナトリウム塩 (**12**)

を室温で作用させると、停止反応が起こって両末端にマロン酸ジ-*tert*-ブチルエステル基を有する PROZO のテトラカルボン酸エステル (**13**) を生成する。**13** を遊離のテトラカルボン酸 (**14**) とした後、脱炭酸させると PROZO のジカルボン酸 (**15**) が生成した (Scheme 6; Table V)。両末端にカルボキシル基を有するテレケリック・ポリテトラヒドロフラン (PTHF) が、リビング PTHF のマロン酸ジエチルのナトリウム塩による停止反応を利用して合成されている<sup>14)</sup>。しかし、PROZO 鎖の *N*-アシルエチレンジアミンユニットのアミド結合は、マロン酸の *prim*-アルキルエステルの加水分解に要する苛酷な条件により変化を受けやすい。従って本研究では、遊離カルボン酸への分解を行いやすくするために、*tert*-ブチルエステルを用いた。**12** による **2** の停止反応では、**12** からのカルバニオンはオキサゾリニウム

Scheme 6



イオンの5位のみを攻撃し、2位への攻撃は認められなかった。生成物 **13** のエステル基は穏和な条件で分解することが出来て<sup>15-17</sup>、生成物の遊離テトラカルボン酸 (**14**) には、IR および <sup>1</sup>H NMRにより、それぞれエステルのカルボニル基および *tert*-ブチル基の存在は認められなかった。**14** をベンゾニトリル中130℃に3h加熱するとPROZOジカルボン酸 (**15**) が得られた。テレケリックポリマー **15** は、Ph<sub>2</sub>CN<sub>2</sub>で処理すると、定量的に相当す

**Table V.** Synthesis of Dicarboxylic Acids **15** by Termination of Living PROZO **3** with **12**<sup>a</sup>

Entry	Polymerization <sup>b</sup>			Termination <sup>c</sup>		Dicarboxylic Acid <b>15</b> <sup>d</sup>					
	<i>m</i> in <b>2</b>	R	[ROZO] <sub>0</sub>	Time (day)	Conversion (%)	Yield (%)	<i>M<sub>n</sub></i> <sup>d</sup>	<i>p+q</i> <sup>d</sup>	<i>M<sub>w</sub></i> <sup>d</sup>	<i>F</i>	
			[ <b>2</b> ] <sub>0</sub>						<i>M<sub>n</sub></i>	A <sup>e</sup>	B <sup>f</sup>
81	4	Me	8.9	3	100	89	1070	8.5	1.23	1.96	1.98
82	4	Me	23.5	3	100	87	2300	23.0	1.18	1.92	1.94
83	4	Me	31.2	3	100	92	2940	30.5	1.22	1.94	1.96
84	8	Me	9.8	3	100	89	1320	10.8	1.20	1.98	2.00
85	8	Me	20.3	3	100	90	2080	19.7	1.19	1.96	1.92
86	4	Et	10.9	7	98	89	1360	10.2	1.17	1.90	1.94
87	4	Et	28.3	7	97	90	3060	27.4	1.23	1.86	1.86
88	8	Et	12.5	7	98	93	1570	11.8	1.18	1.88	1.90
89	4	Pr	11.4	10	92	85	1580	10.9	1.17	1.82	-
90	4	Pr	22.6	10	94	81	2810	21.8	1.20	1.80	-

a) See structures **13-16**.

b) Initiator of **2** in CH<sub>3</sub>CN at 80°C for 24 h.

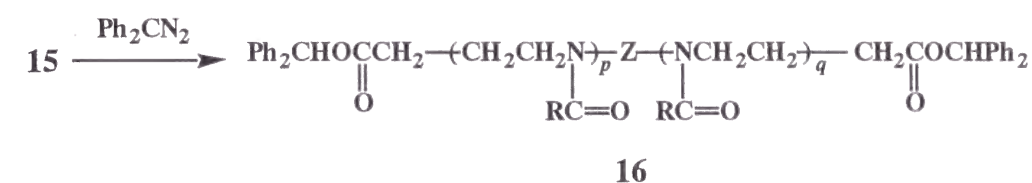
c) [**12**]<sub>0</sub>/[**2**]<sub>0</sub> = 6.4; at room temperature.

d) Measured by GPC using poly(2-methyl-2-oxazoline) as a standard.

e) Functionality obtained for the corresponding samples of **16** determined by <sup>1</sup>H NMR.

f) Functionality determined by titration with NaOH.

Scheme 7



るビス(ベンズヒドリルエステル) (**16**) となる (Scheme 7)。Table V 中の **15** の分子量は、**16** のGPCによる分子量より導出した。**15** の *F* 値は **16** の<sup>1</sup>H NMRスペクトルにおける、δ 7.26 のフェニルプロトンと δ 2.96 の *N*-メチルプロトンとのシグナルの積分比より求めた。**15** が水溶性 (R=Me および Et) の場合には、*F* 値は滴定法によっても求めた。両法によって求めた値はよく一致しており、**15** の *F* 値は、R=Pr の場合にわずかに低いものを除いて、一般に高い値を示した。

### 3.4.5 2-オキサゾリニウムイオンの反応性

リビングPROZOに対する求核試薬の反応の結果を総括すると、少なくとも求核原子がS およびNの場合には、SH<sup>-</sup> やNH<sub>3</sub>のように立体障害の少ない場合でも、OH<sup>-</sup> やアルコキシドイオンと異なり、2-オキサゾリニウムイオンの2位に対する攻撃は認められない。また、2-オキサゾリン類の重合の生長反応においても、2位置換体の場合はもとより、2位置換基の無い場合でも2位への攻撃は起こらない<sup>18</sup>)。このような傾向を、基質および求核試薬のそれぞれ酸・塩基としての硬・軟の考え方より説明出来るように思われる<sup>19</sup>)。

2-オキサゾリニウムイオンの2位は非局在正電荷の中心にあり、5位に比べると硬い酸と言える。Pearson らによると、OH<sup>-</sup>、RO<sup>-</sup>、NH<sub>3</sub>、およびRNH<sub>2</sub>は硬い塩基、RS<sup>-</sup>は柔らかい塩基であるが<sup>20</sup>)、OH<sup>-</sup>、RO<sup>-</sup>にくらべるとNH<sub>3</sub>は柔らかい塩基である<sup>21</sup>)。従って、硬い塩基であるOH<sup>-</sup> およびRO<sup>-</sup> は硬い酸である2位に結合しやすく、これより柔らかい塩基のNH<sub>3</sub>、アミン、SH<sup>-</sup>、およびRS<sup>-</sup>は、柔らかい酸の5位に結合しやすくなるのではないかと考えられる。カルボキシレートイオンの場合はOアニオンであっても2位攻



撃による生成物は認められなかった<sup>7)</sup>。これはOH- やMeO- に比べると嵩高さの大きいことが主な原因であろう。

### 3.5 結 論

本研究ではポリ(2-アルキル-2-オキサゾリン)(PROZO)即ちポリ(N-アシルエチレンイミン)に官能基を導入し、PROZO鎖をもつグリコール、ジアミン、ジチオール、ジカルボン酸のテレケリックスを合成した。

これらのPROZOテレケリックスは、2-アルキル-2-オキサゾリン(ROZO)のリビングカチオン重合を利用して合成した。即ち両末端活性のリビングポリマーに水、アンモニア、アミン、スルフィドイオン、カルバニオンの各求核試薬を作用させて官能基を導入した。

活性末端の2-オキサゾリニウムイオンに対する求核試薬の反応においては、求核原子が酸素の場合は2位への反応が優先しやすいが、イオウおよび窒素の場合には5位のみに作用し、2位への反応は認められない。これは、5位は2位よりもソフトな酸であることによると考えられる。

これらのテレケリックスは、多様な応用面の可能性を有する。例えば、テレケリックグリコール、ジアミン、ジチオール、およびジカルボン酸はポリウレタン、ポリチオールウレタン、ポリウレア、ポリアミド<sup>31)</sup>等縮重合系ポリマー合成のプレポリマーとなる。

### 3.6 文 献

- 1) E. J. Goethals, *Telechelic Polymers*, CRC Press, Inc., 1989.
- 2) O. Nuyken, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; 2nd ed., Wiley Interscience, New York, Vol.16, 494 (1985).
- 3) Y. Shimano and S. Kobayashi, *Reactive Oligomers*, in J. C. Salamone ed. *Polymeric Materials Encyclopedia*, CRC Press, Inc., 7381 (1996).
- 4) (a) S. Kobayashi, E. Masuda, S. Shoda, and Y. Shimano, *Macromolecules*, **22**, 2878 (1989). (b) Y. Shimano, K. Sato, and S. Kobayashi, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **33**, 2715 (1995).

- 5) (a) S. Kobayashi and T. Saegusa, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol.4, 2nd Edn, John Wiley and Sons, New York, 525 (1986). (b) S. Kobayashi, *Prog. Polym. Sci.*, **15**, 751 (1990).
- 6) S. Kobayashi, T. Mizutani, and T. Saegusa, *Makromol. Chem.*, **185**, 441 (1984).
- 7) S. Kobayashi, M. Kaku, S. Sawada, and T. Saegusa, *Polym. Bull.*, **13**, 447 (1985).
- 8) H. Witte, W. Seeliger, *Liebigs Ann. Chem.*, **1974**, 996.
- 9) C. Raha, W. S. Johnson, and R. W. Kluiber, *Org. Synth., Coll. Vol. IV*, 263 (1967).
- 10) L. F. Fieser and M. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, Vol.1, John Wiley & Sons, Inc., New York, 338 (1976).
- 11) R. E. Eibeck, *Inorg. Synth.*, **2**, 128 (1963).
- 12) S. Kobayashi, T. Igarashi, Y. Moriuchi, T. Saegusa, *Macromolecules*, **19**, 535 (1986).
- 13) K. Mori and Y. Nakamura, *J. Org. Chem.*, **34**, 4170 (1969).
- 14) S. Kobayashi, H. Sato, S. Nishihara, and S. Shoda, *Macromolecules*, **23**, 2861 (1990).
- 15) D. E. Bugner, *Polymer Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **27**, 57 (1986).
- 16) T. Morita, Y. Okamoto, and H. Sakurai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 874 (1978).
- 17) T. Ishizone, A. Hirao, and S. Nakahama, *Macromolecules*, **22**, 2895 (1989).
- 18) T. Saegusa, H. Ikeda, and H. Fujii, *Polym. J.*, **3**, 35 (1972).
- 19) R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3533 (1963).
- 20) R. G. Pearson and J. Songstad, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1827 (1967).



21) (a) R. G. Pearson, *Chem. Eng. News*, p.91, May 31 (1965). (b) U. Bellucco, L. Cattalini, F. Basolo, R. G. Pearson, and A. Turco, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3533 (1963). (c) R. G. Pearson, *Science*, **151**, 172 (1966).

## 第4章 ポリ（2-オキサゾリン）マクロモノマーのラジカル単独重合反応性

### 4.1 要 旨

ビニルベンジル末端 ポリ（2-アルキル-2-オキサゾリン）マクロモノマー（VB-PROZO- $n$ ;  $n$ （重合度の概略値）=3~34）およびメタクリレート末端PROZOマクロモノマー（MA-PROZO- $n$ ;  $n$ =4~34）のラジカル単独重合反応性を、 $CD_3CN$ 、 $CDCl_3$ 、および $D_2O$ 中で、AIBN（有機溶媒中）またはV-50（水中）を開始剤として、60℃で検討した（ $R=Me$ ,  $Bu$ , および  $n$ -オクチル（Oc）基）。 $CD_3CN$ 中（ $R=Me$ ,  $Bu$ ）では、 $n$ が長いほど、また $R$ が $Me$ より $Bu$ の場合の方が、重合基はVBよりMAの方が重合速度は速く、MA-PBuOZO-14（ $[M]_0=44$  mmol/L）では、初速度  $R_p=7.47 \times 10^{-7}$  mol/L·sec であった。 $CDCl_3$ 中VB末端マクロモノマーの重合では、POcOZOマクロモノマーの  $R_p$  はPBuOZOマクロモノマーの  $R_p$  より高く、 $n$ の増加と共に上昇するが、MA末端マクロモノマーの重合では、POcOZOマクロモノマーの  $R_p$  は、少なくとも同程度の $n$ のPBuOZOマクロモノマーの  $R_p$  より低く、 $n$ の増加と共に低下した。水中においてPMeOZOマクロモノマーは、 $CD_3CN$ 中に比べて約9~14倍速度が速い。モノマー濃度の次数は、有機溶媒中で1.55~1.71、水中で約1.0、開始剤濃度の $CD_3CN$ 中での次数はほぼ0.5となった。

### 4.2 緒 言

2-アルキル-2-オキサゾリン（ROZO）のカチオン開環重合により、ポリ（ $N$ -アシルエチレンイミン）の構造を有するポリ（2-アルキル-2-オキサゾリン）（PROZO）が生成する。PROZOは、ジメチルアセトアミドのような極性非プロトン溶媒の高分子同族体であって、アルキル基がメチル基およびエチル基の場合は親水性、 $n$ -ブチル（Bu）基以

上の炭素数の場合は疎水性を示す<sup>1)</sup>。PROZOのリビング重合を利用して開始剤法または停止剤法によりPROZO鎖をもつ単分散マクロモノマーを合成出来るが、今までスチリル末端<sup>2)</sup>、メタクリレート末端<sup>3)</sup>およびビニルエステル末端<sup>4)</sup>等多様なマクロモノマーが合成されている。PROZO鎖を持つマクロモノマーは、親水性または疎水性の特性を有する外、RがBu基程度以上では長いアシル基側鎖を有するマクロモノマーとなる。このように、Rの種類によって多様な特性を備えることから、これらPROZOマクロモノマーを「機能性マクロモノマー」と称することが出来る。

マクロモノマーは、機能性高分子材料の一つの出発物質として、極めて大きな重要性と発展の可能性を有する。即ち、マクロモノマーと低分子モノマーとの共重合により構造の明確なグラフト共重合体が得られると共に、単独重合により星型様または櫛型様の多分岐高分子が得られる。このようなマクロモノマーからの高分子合成においては、低分子モノマーと比較したマクロモノマーの反応性の特徴を知ることが必須事項である。マクロモノマーの重合反応性についての検討は、ほとんどはラジカル重合により行われているが、多様なマクロモノマーの共重合<sup>5)</sup>および単独重合<sup>2b, 5k, 6)</sup>に関して数多くの研究例が報告されている。マクロモノマーの重合反応性を支配するのは、第一に重合性官能基の化学反応性であるが<sup>2b, 6a, b, 7)</sup>、これがマクロモノマー内のポリマー鎖の影響を直接受けている例は少ない。マクロモノマーの重合反応性の特有の因子としては、マクロモノマー自体が高分子であることに起因して、(1) 停止反応だけでなく生長反応も高分子間の反応である、(2) 重合性官能基の濃度が低い、(3) 重合系の粘性が重合初期から高い<sup>6a)</sup>、(4) 生長末端周辺のセグメント密度が高い<sup>6b, d)</sup>、等が挙げられる。共重合においてはこれらに基づいて、反応性に及ぼすマクロモノマーと生長ラジカルとの間の、速度論的排除体積効果等の立体効果<sup>5f, g, h)</sup>および相溶性<sup>5b, d)</sup>等の影響が議論されており、また単独重合においては、(1)～(4)の因子が素反応を介して、重合速度およびポリマクロモノマーの分子量等に大きな影響を及ぼすことが知られている<sup>5k, 6a, b)</sup>。

PROZOマクロモノマーのラジカル共重合に関しては今までに、PROZO鎖の乳化剤または分散安定剤としての機能を利用したポリマー微粒子の合成<sup>8)</sup>、親水性マクロモノマーとスチレンまたはメタクリル酸メチル(MMA)との共重合による両親媒性高分子の合成<sup>9)</sup>等に関する研究が知られているが、単独重合に関する研究はラジカル重合およびイオン重合の何れ

についても、全く報告されていない。

PROZOMマクロモノマーは、前述のように単一基本構造で多様な特性を有するマクロモノマーであるが、その重合反応性が先ずラジカル単独重合においてどのような特徴を示すか興味を持たれる。即ち、非プロトン溶媒類似の構造により親水または疎水性を示すことから、例えば溶媒効果の影響が重要と思われる。また、側鎖を持つマクロモノマーのラジカル重合に関する系統的研究はほとんどみられないが、PROZOMマクロモノマーはアルキル鎖を長くすることにより容易に側鎖を伸ばすことが出来る。この結果、マクロモノマーおよび生長ラジカルのセグメント密度が大きく増大するであろう。本研究では、このような見地からPROZOMマクロモノマーの重合反応性の研究の一環として、ビニルベンジルおよびメタクリレート末端PROZOMマクロモノマー(R=Me, Bu, および *n*-オクチル(Oct)基)のラジカル単独重合の反応性を、マクロモノマーの構造(末端重合基、アルキル基)、鎖長、重合溶媒等各種因子を変化させて検討した。

## 4.3 実験

### 4.3.1 原料および試薬

溶媒類のうち、CH<sub>3</sub>CNはP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の存在下に、Et<sub>2</sub>Oは金属ナトリウムの存在下に蒸留精製した。2-メチル-2-オキサゾリン(MeOZO)はKOHの存在下に市販品を蒸留精製した。2-*n*-ブチル-2-オキサゾリン(BuOZO)<sup>10)</sup>、2-*n*-オクチル-2-オキサゾリン(OctOZO)<sup>12)</sup>および

-ビニルベンジルクロリド(VBC)<sup>11)</sup>は文献により合成した。メタクリロイルクロリドは市販品を減圧蒸留した。重合溶媒のCD<sub>3</sub>CN、

CDCl<sub>3</sub>、およびD<sub>2</sub>Oは、市販品をそのまま用いた。開始剤の、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩(V-50)は市販品をそのまま用いたが、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN)は市販品をエタノールから再結晶した。

### 4.3.2 マクロモノマー

*p*-ビニルベンジル(VB)末端PROZO(VB-PROZO)マクロモノマー (3)

は、つぎのようにして合成した。ROZOをCH<sub>3</sub>CN中VBCとNaIを開始剤として80℃で24h加熱すると、リビングPROZOの溶液が得られる<sup>2a)</sup>。これにH<sub>2</sub>OとNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を加えて80℃に20h加熱し、活性末端のオキサゾリニウム塩を加水分解してω末端に水酸基を導入した。この加水分解の際、マクロモノマーの一部の重合を伴うが、重合物はつぎのようにして除去しマクロモノマーを精製した。反応混合物を減圧乾固した後の残渣をCHCl<sub>3</sub>に溶解したが、R=Meの場合は重合物がCHCl<sub>3</sub>に不溶なのでナトリウム化合物と共に濾別した。R=BuおよびOcの場合はCHCl<sub>3</sub>溶液が二層となるが、下層は重合物溶液であって分液により除去出来る。CHCl<sub>3</sub>溶液を減圧乾固後、マクロモノマーの残渣を、R=Meの場合はCHCl<sub>3</sub>/Et<sub>2</sub>Oにより、R=BuおよびOcの場合はCHCl<sub>3</sub>/ヘキサンにより再沈殿して精製した。

メタクリラート(MA)末端PROZOマクロモノマー(MA-PROZO) (5) は、メチルトシラートを開始剤としてROZOを重合して生成するリビングPROZOを加水分解して末端をアルコールとし、これをCH<sub>3</sub>CN中でモレキュラーシーブ(3A)により乾燥した後、Et<sub>3</sub>N存在下CH<sub>3</sub>CN中でメタクリロイルクロリドによりアシル化して得た。精製は、VB-PROZOと同様にして行った。

#### 4.3.3 重合

ラジカル重合は、有機溶媒または水中でアルゴン雰囲気下60℃で行った。有機溶媒中では、溶媒としてCD<sub>3</sub>CNおよびCDCl<sub>3</sub>、開始剤としてAIBNを用い、水中では、溶媒としてD<sub>2</sub>O、開始剤としてV-50を用いた。マクロモノマーの反応率は、基本的には<sup>1</sup>H NMRにより求めた。即ち、反応容器としてはNMR試料管(5mmφ)を用いて、VB-PROZOの場合はビニル基のメチレンプロトン(δ 5.80, 5.25)とベンジル基のメチレンプロトン(δ 4.28)の積分比の変化率より、MA-PROZOの場合はビニル基のメチレンプロトン(δ 6.03~5.60)とメタクリロキシ基に隣接するPROZO鎖末端のメチレンプロトン(δ 4.24)の積分比の変化率より求めた。またNMR法の妥当性の確認の

ために、マクロモノマーの反応率をGPCによっても求めた。この場合、RI検出器における単位サンプル量当たりのピーク面積はマクロモノマーとポリマクロモノマーで違いはないものと仮定し、反応率pを(1)式により算出した。

$$p = \frac{A_p}{A_m + A_p} \quad (1)$$

p: 反応率, A<sub>m</sub>: マクロモノマーピークの面積, A<sub>p</sub>: ポリマクロモノマーピークの面積

#### 4.3.4 分析

<sup>1</sup>H NMRスペクトルは日本電子 JNM FX60Q型 スペクトロメーターによりテトラメチルシランを標準物質として測定した。GPCは、島津LC-10AD型 液体クロマトグラフと島津RID-6A型 示差屈折計により測定したが、GPCカラムとしては、Shodex A-803とJASCO FINE PACK GEL-101を連結(溶媒, CHCl<sub>3</sub>; 温度, 室温; 流速, 0.8 mL/min)、またはTosoh TSKgel GMHHR-Mを2本連結(溶媒, DMF; 温度, 58℃; 流速, 0.8 mL/min)させて測定した。表面張力は、協和界面科学CBVP-A3表面張力計(Wilhelmy法)を用いて測定した。

#### 4.4 結果と考察

##### 4.4.1 マクロモノマー

2-オキサゾリン類のリビング重合を利用して、p-ビニルベンジル末端ポリオキサゾリン(VB-PROZO)マクロモノマー(3)およびメタクリラート末端ポリオキサゾリン(MA-PROZO)マクロモノマー(5)を合成した。それらの結果をTable Iに示す。それぞれのマクロモノマーのコード名を、VB-PROZO-nおよびMA-PROZO-nとする。nは重合度の概略値である。

VB-PROZO-n(3)は、p-ビニルベンジルクロリドを開始剤とする開環重合により生成するリビングPROZO(2)<sup>2a)</sup>の生長末端を80℃で加水分解して、ω末端に水酸基を



[illegible]

**3** および **5** の  $M_w/M_n$  は、大部分 1.10～1.19 となり、リビング重合の特徴を反映して狭い値である。また、 $^1\text{H}$  NMR によって求めた重合性基導入率 ( $F$ ) は、**3** の場合には

**Table I.** Macromonomers of Poly(2-alkyl-2-oxazoline) (PROZO)

Macromonomer <sup>a</sup>	$M_n$		$DP_n^b$	$M_w^b$	
	NMR	GPC		$M_n$	$F^c$
VB-PMeOZO-3	470	440	3.3	1.31	1.00
VB-PMeOZO-13	1230	1140	12.8	1.10	1.00
VB-PMeOZO-34	3030	2910	34.0	1.16	1.00
VB-PBuOZO-13	1810	1760	13.2	1.12	1.00
VB-PBuOZO-24	3120	3190	23.5	1.15	1.00
VB-POcOZO-3	730	680	3.0	1.34	1.00
VB-POcOZO-16	3100	3010	15.7	1.17	1.00
MA-PMeOZO-8	800	830	8.2	1.18	1.00
MA-PMeOZO-15	1340	1410	14.6	1.12	0.98
MA-PMeOZO-32	2820	2730	32.0	1.17	0.99
MA-PBuOZO-7	1010	960	7.2	1.15	1.00
MA-PBuOZO-14	1920	1840	14.3	1.13	1.00
MA-PBuOZO-34	4390	4020	33.7	1.19	0.99
MA-POcOZO-4	800	880	3.8	1.30	1.00
MA-POcOZO-8	1660	1740	8.5	1.16	1.00
MA-POcOZO-11	2140	2230	11.1	1.17	1.00

a) POCZO : poly(2-n-octyl-2-oxazoline).

b) Determined by GPC.

c)  $F$  : functionality of polymerizable end group determined by  $^1\text{H}$  NMR.

全て1.00、5 の場合も 0.98~1.00 であり、極めて良好であった。

#### 4.4.2 時間-反応率曲線と重合速度

重合溶媒としては $\text{CD}_3\text{CN}$ 、 $\text{CDCl}_3$ 、および $\text{D}_2\text{O}$ を、それぞれのモノマーに対して

Table II のように用いた。CD<sub>3</sub>CN に対してはPOcOZOマクロモノマーは不溶、D<sub>2</sub>Oに



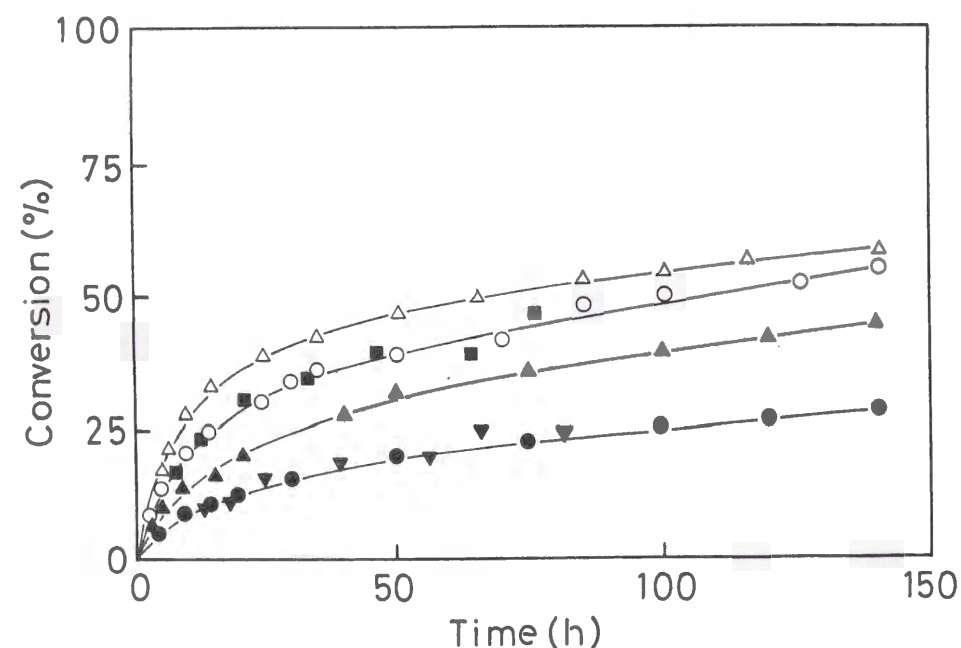
**Table II.** Polymerization Solvents

Solvent	Macromonomer (3 and 5) (R)
CD <sub>3</sub> CN	Me, Bu
CDCl <sub>3</sub>	Bu, Oca <sup>a</sup>
D <sub>2</sub> O	Me

<sup>a</sup> n-Octyl group.

対してはP Bu O Z O および P O c O Z O マクロモノマーが不溶である。

Figure 1 に、P Me O Z O マクロモノマーのCD<sub>3</sub>CN中におけるラジカル重合の時間－反応率曲線を示した。MA-P Me O Z O－1 3およびVB-P Me O Z O－1 3の場合は、重合



**Figure 1.** Time versus conversion plots in the polymerization of MA-PMeOZO-15 (○ by NMR, ■ by GPC), MA-PMeOZO-32 (△ by NMR), VB-PMeOZO-13 (● by NMR, ▼ by GPC), and VB-PMeOZO-34 (▲ by NMR) in CD<sub>3</sub>CN at 60°C with [M]<sub>0</sub> = 44 mmol/L and [I]<sub>0</sub> = 2.20 mmol/L.

混合物のGPC分析による結果も示したが、<sup>1</sup>H NMR による結果はこれらとよく一致しており、反応率の測定法として適切であることを示している。これらの曲線を比較すると、重合性末端基がVBおよびMAの何れの場合も、マクロモノマーの鎖長 (n) が長い方が重合は速い速度で進行することがわかる。それぞれの曲線より求めた重合の初速度 (R<sub>p</sub>) の値を Table III に示したが、CD<sub>3</sub>CN 中におけるそれぞれのマクロモノマーのR<sub>p</sub>値は、同一重合条件で求めた n = 3 のモデルモノマーのR<sub>p</sub>値に比べて高い値となり、検討したnの範囲ではnが大きくなるほどR<sub>p</sub>値は高い値を示した。有機溶媒中での反応速度は、長時間になると大きく低下する。Tobolsky の dead-end polymerization と同様の現象によるものであろう<sup>12)</sup>。

マクロモノマーの重合においては、マクロモノマー自体が高分子であることに起因して、重

**Table III.** Polymerization Rate of PMeOZO and PBuOZO Macromonomers in CD<sub>3</sub>CN<sup>a</sup>

Entry	Macromonomer	R <sub>p</sub> × 10 <sup>7</sup> <sup>b</sup> (mol/L·sec)	Conversion at 100 h (%)
1	VB-PMeOZO-3	0.74	18.5
2	VB-PMeOZO-13	1.09	24.2
3	VB-PMeOZO-34	2.22	38.8
4	VB-PBuOZO-13	4.45	46.4
5	VB-PBuOZO-24	5.85	54.8
6	MA-PMeOZO-8	1.00	32.7
7	MA-PMeOZO-15	3.34	48.2
8	MA-PMeOZO-32	5.64	54.1
9	MA-PBuOZO-7	1.64	38.5
10	MA-PBuOZO-14	7.47	56.8
11	MA-PBuOZO-34	9.41	65.5

a) [M]<sub>0</sub> = 44 mmol/L; [I]<sub>0</sub> = 2.2 mmol/L; temperature, 60 °C.

b) Initial rate of polymerization.

合初期より重合系の粘性は高い。また、ポリ（マクロモノマー）ラジカルは、溶液中において星型状態となり、生長末端はコイルの中心付近に存在するとみられるが<sup>13)</sup>、生長末端周辺のセグメント密度は、低分子モノマーの生長ラジカルに比べると著しく高い状態となる。即ち、高い粘性とセグメント密度は、ポリ（マクロモノマー）ラジカルおよびマクロモノマーの並進拡散を妨げると共に、反応サイト同士（ラジカル同士およびラジカルとマクロモノマー）の相互侵入（セグメント拡散）を阻害するであろう。このような効果によると、生長反応は勿論抑制されることになるが、特に停止反応の抑制効果が大きいと思われる。即ち、停止反応は拡散律速であって並進拡散とセグメント拡散に依存することが知られているので<sup>14)</sup>、停止反応を二分子停止と仮定した場合、高いセグメント密度をもつ生長ラジカル同士の反応である停止反応が、特に大きな影響を受けよう。従って、マクロモノマーは低分子モノマーに比べて生長反応性も低下するが、停止反応性の低下が著しく、重合速度が増大するものと考えられる。

Tsukahara らは、メタクリレート末端ポリスチレンマクロモノマー（ $M_n=4400$ ）のラジカル単独重合の  $k_p$  および  $k_t$ （ $L/mol \cdot sec$ ）が、メタクリル酸メチル（MMA）のラジカル重合の  $k_p$  および  $k_t$  に比べて、それぞれ  $1/20$  および  $1/3000$  になることを報告している<sup>6a)</sup>。

PROZO鎖のアルキル基がBu基になると分岐性マクロモノマーとなるが、PMeOZOマクロモノマーとの  $R_p$  値の違いを、同程度の鎖長のマクロモノマー同士で比較すると、VB-PMeOZO-13 および VB-PBuOZO-13 の場合に  $1.09 \times 10^{-7}$  および  $4.45 \times 10^{-7} mol/L \cdot sec$ 、MA-PMeOZO-15 および MA-PBuOZO-13 の場合に  $3.34 \times 10^{-7}$  および  $7.47 \times 10^{-7} mol/L \cdot sec$  となって、末端がVB、MA何れの場合についてもPBuOZOMaクロモノマーはPMeOZOMaクロモノマーよりも重合速度が速い（Table III）。鎖長が同程度であれば、当然PBuOZOMaクロモノマーの方がPMeOZOMaクロモノマーよりも分子量は大きい。しかしVB-PBuOZO-13とVB-PMeOZO-34を比べると  $R_p$  はそれぞれ  $4.45 \times 10^{-7}$  および  $2.22 \times 10^{-7} mol/L \cdot sec$  であって、前者は後者よりも分子量は低いが重合速度は速い。また、MA-PBuOZO-14とMA-PMeOZO-32の間でも、 $R_p$  はそれぞれ  $7.47 \times 10^{-7}$

および  $5.64 \times 10^{-7} mol/L \cdot sec$  であって、前者は後者よりも分子量は低いが重合速度は速い。このように、ペンタノイル基の側鎖が存在した場合に、アセチル側鎖の場合よりも、マクロモノマー鎖長はある程度短くても重合反応性の高まることが認められた。これは、長い分岐の存在によって生長末端周辺のセグメント密度が高まり、ポリマーラジカルの並進拡散が妨げられると共に、生長末端同士の相互侵入が一層抑制され、特に停止反応の反応性が低下したことが大きな原因であろう（Figure 2）。

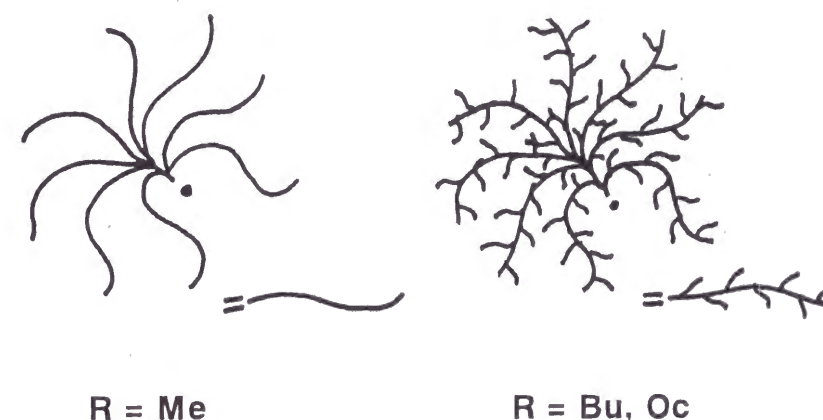
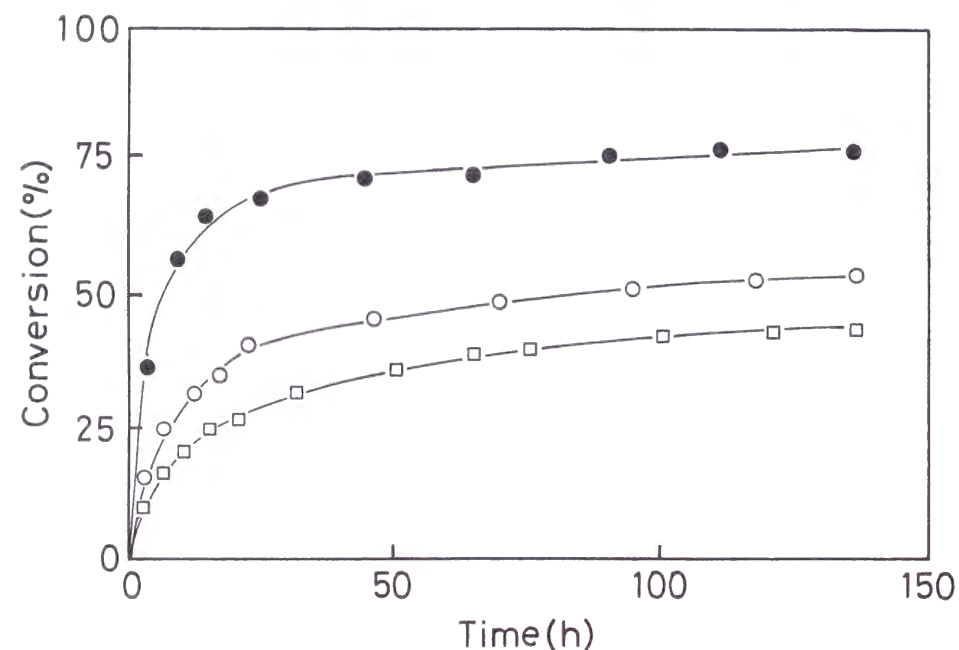


Figure 2. Models of propagating species and macromonomers.

重合性基の違いによる影響をみると、マクロモノマーのRが等しく鎖長が同程度の場合は、VBよりもMAの結合したマクロモノマーの方が重合速度は速い。これは低分子モノマーのラジカル重合と同様の傾向であって、MMAはスチレンに比べて  $k_p$  は大  $k_t$  は小であって、重合速度の速いことが知られている<sup>15)</sup>。これは、MMAラジカルはスチレンラジカルに比べて共鳴安定性が低いと同時に、停止の拡散律速効果が強いと思われる。また特にマクロモノマーの生長ラジカルにおいて、VBラジカルは生長末端炭素とPROZO鎖との間がベンゼン核で隔てられているのに対し、MAラジカルは生長末端炭素とPROZO鎖との間が全て単結合であってPROZO鎖による立体障害を受けやすく、特に停止反応における拡散律速効果が強まるのではないかと推察される。

PROZOマクロモノマーのアルキル基が更に鎖長の長いOc基の場合について、重合反応性を検討した。POcOZOマクロモノマーはCD<sub>3</sub>CNに不溶なので、CDCl<sub>3</sub>中で重合反応を行い、同じくCDCl<sub>3</sub>中でも重合反応を行ったPBuOZOマクロモノマーの場合と比較した。その結果をFigure 3, 4 および Table IV に示す。先ずPBuOZOマクロモノマーの場合、CDCl<sub>3</sub>中の重合反応性をCD<sub>3</sub>CN中のものと比較すると、R<sub>p</sub>値は、VB-

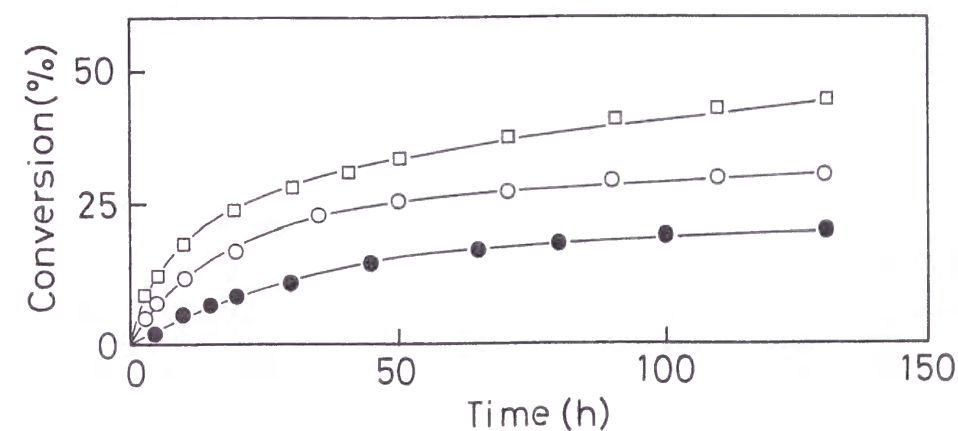


**Figure 3.** Time versus conversion plots in the polymerization of VB-PBuOZO-13 (□), VB-POcOZO-3 (○), and VB-POcOZO-16 (●) in CDCl<sub>3</sub> at 60°C with [M]<sub>0</sub> = 44 mmol/L and [I]<sub>0</sub> = 2.20 mmol/L. Conversion was determined by NMR.

PBuOZO-13では  $0.84 \times 10^{-7}$  (CDCl<sub>3</sub>) および  $4.45 \times 10^{-7}$  (CD<sub>3</sub>CN) mol/L·sec、MA-PBuOZO-14では  $3.50 \times 10^{-7}$  (CDCl<sub>3</sub>) および  $7.47 \times 10^{-7}$  (CD<sub>3</sub>CN) mol/L·secであって、CDCl<sub>3</sub>中ではCD<sub>3</sub>CN中より低

い値を示した。これは、マクロモノマーCDCl<sub>3</sub>に対する溶解性がCD<sub>3</sub>CNに対する溶解性より高いために、生長ラジカルのコイルの広がりが大きくなり、生長末端同士の相互侵入が容易になって、停止速度が増すためと推察される。なお、PMeOZOマクロモノマーの単体重合体はCDCl<sub>3</sub>には不溶なので、重合速度の測定は出来なかった。VB末端の場合、VB-PBuOZO-13の重合速度に比較すると、これより鎖長が短く分子量も小さいVB-POcOZO-3でさえも重合速度 R<sub>p</sub> は  $11.30 \times 10^{-7}$  mol/L·sec と著しく高い値を示し、VB-POcOZO-16になると  $19.73 \times 10^{-7}$  mol/L·sec と更に高い値となった。

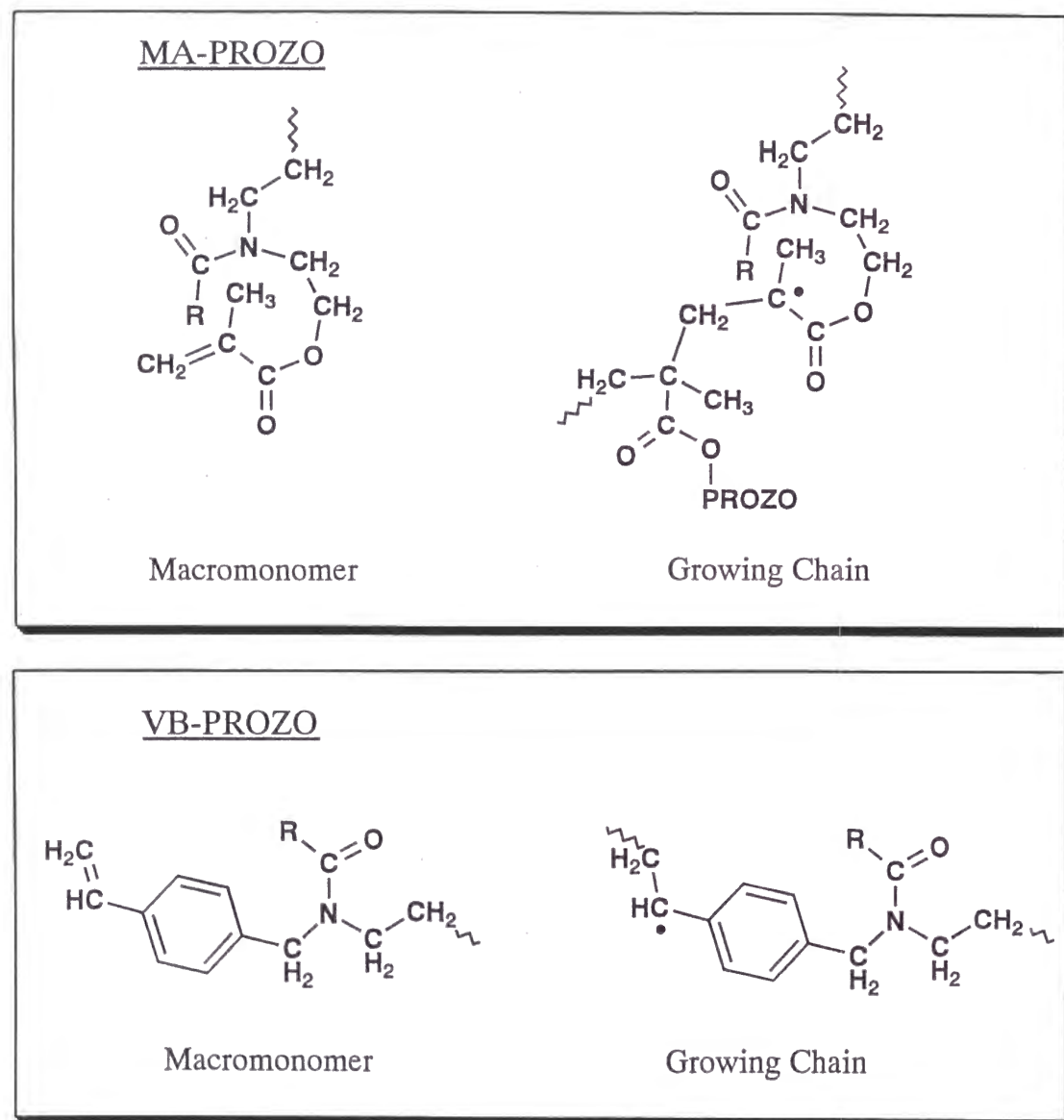
このように高いR<sub>p</sub>値は、本研究の有機溶媒中でのR<sub>p</sub>値の中では著しく顕著であって、Table V に示したD<sub>2</sub>O中でのVB-PMeOZOマクロモノマーの値に匹敵する。この原因は、基本的には前述のPBuOZOマクロモノマーの高反応性の原因と同様であり、更にマクロモノマーの分岐が長くなって生長末端周辺のセグメント密度が著しく増大し、セグメント拡散と並進拡散が抑制されて、二分子停止が大きく阻害されるためであろう (Figure 2)。



**Figure 4.** Time versus conversion plots in the polymerization of MA-PBuOZO-14 (□), MA-POcOZO-4 (○), and MA-POcOZO-11 (●) in CDCl<sub>3</sub> at 60°C with [M]<sub>0</sub> = 44 mmol/L and [I]<sub>0</sub> = 2.20 mmol/L. Conversion was determined by NMR.



一方MA末端の場合は全く対照的であって、MA-POcOZOマクロモノマーの中で最も鎖長の短いMA-POcOZO-4の $R_p$ は $2.11 \times 10^{-7}$  mol/L·secであって、MA-PBuOZO-14に比べて低くなるが、更にMA-POcOZO-nのnが大きくなると共に $R_p$ 値は低下している。MA末端マクロモノマーがVBまたはスチリル末端マクロモノマーに比べて高い重合反応性を示すことは、本研究のR=MeおよびBuの場合を含めて一般に見ら



**Figure 5.** Steric effect of alkyl group R on vinyl groups in macro-monomers and on radical sites in propagating species.

れる傾向であるが<sup>6a,b)</sup>、このようにR=Ocの場合に逆傾向になったことは、極めて興味深い。このMA末端の場合に二分子停止が特に容易になるということは考えられず、反応性低下の大きな原因は生長反応の特別の抑制にあるのではないかと思われる。即ちMA-PROZOマクロモノマーはVB-PROZOマクロモノマーと異なり、ビニル基からPROZO鎖に至る全ての結合が自由回転可能であって、PROZO鎖の立体的影響がビニル基および生長末端に及びやすく、特にRがOc基の場合には、マクロモノマーと生長末端との相互侵入を著しく阻害するものと思われる (Figure 5)。更にnが大きくなるほどその度合いが大きくなるであろう。このようにPROZOマクロモノマーにおいて、アルキル鎖長を長くした場合の重

**Table IV.** Polymerization Rate of PBuOZO and POcOZO Macromonomers in CDCl<sub>3</sub><sup>a</sup>

Entry	Macromonomer	$R_p \times 10^7$ <sup>b</sup> (mol/L·sec)	Conversion at 100 h (%)
10	VB-PBuOZO-13	0.84	42.2
11	VB-POcOZO-3	11.30	51.7
12	VB-POcOZO-16	19.73	74.7
13	MA-PBuOZO-14	3.50	39.9
14	MA-POcOZO-4	2.11	29.2
15	MA-POcOZO-8	0.95	22.2
16	MA-POcOZO-11	0.68	19.2

a)  $[M]_0 = 44$  mmol/L;  $[I]_0 = 2.2$  mmol/L; temperature, 60 °C.

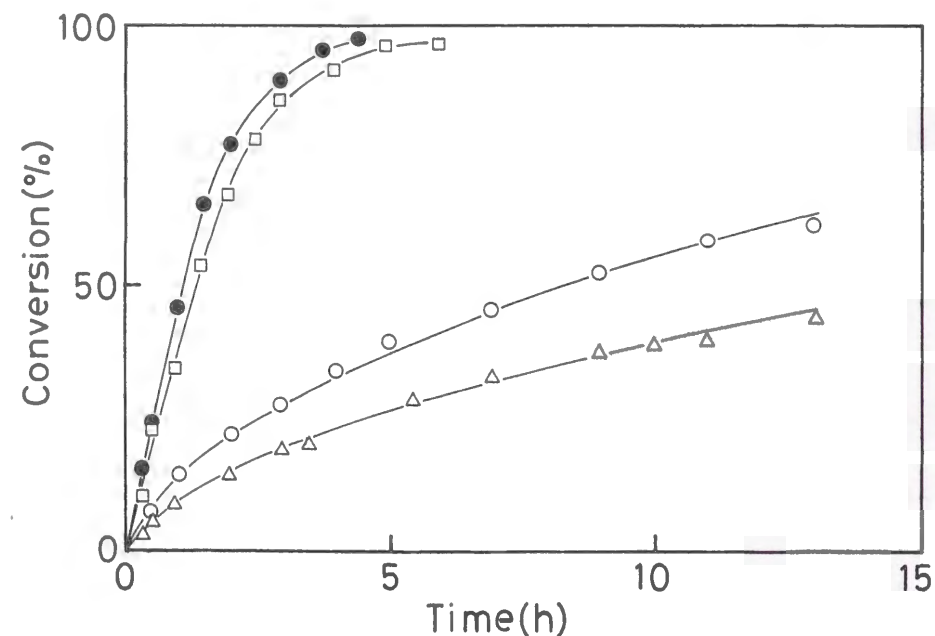
b) Initial rate of polymerization.

合速度に及ぼす効果が明確に認められたが、マクロモノマーの重合反応性の研究において分岐の影響が系統的に検討された例はほとんど見あたらない。特にRがOc基の場合に、MA末端とVB末端との反応性の逆転が見出されたのは極めて興味深い。

PMeOZOマクロモノマーの水中におけるラジカル重合の反応性を検討したところ、重合



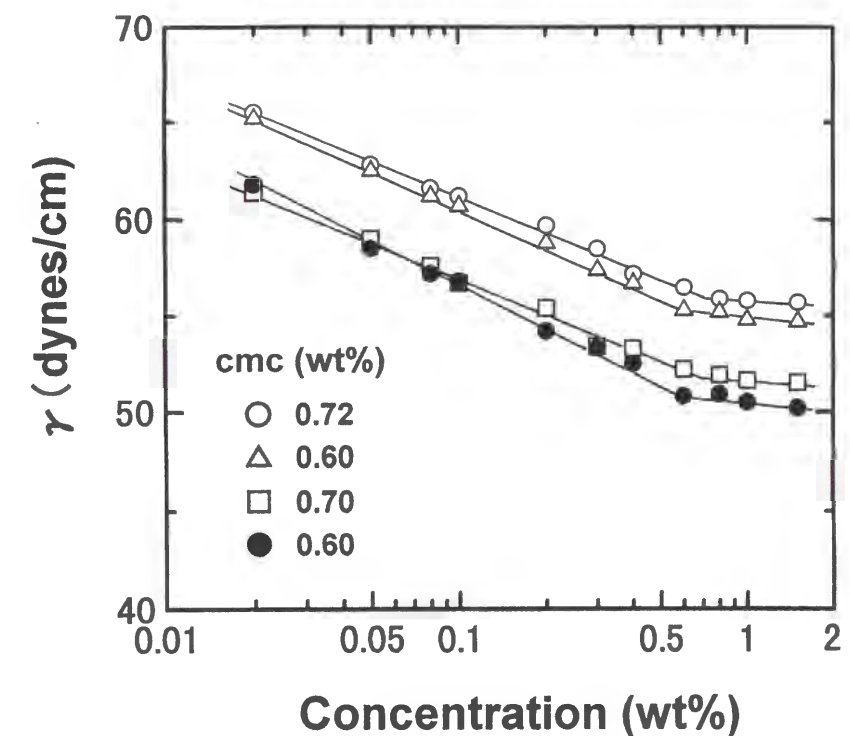
速度は $\text{CD}_3\text{CN}$ 中におけるよりも著しく増大することが認められた。その結果を Figure 6 および Table V に示す。 $R_p$  値を $\text{CD}_3\text{CN}$ 中の場合と比較すると、VB-PMeOZO-13 で 11.3 倍、VB-PMeOZO-34 で 9.27 倍、MA-PMeOZO-15 で 14.05 倍、MA-PMeOZO-32 で 9.75 倍であって、MA型はVB型より倍率は高く、 $n$ は13~14のものの方が32~34のものより倍率は高い。このような高反応性になるのは、マクロモノマーの均一な溶解状態では考えられず、マクロモノマーが水中で重合性基同士が接近した形でミセルを形成しているためではないかと考えられる。ビニルベンジル末



**Figure 6.** Time versus conversion plots in the polymerization of MA-PMeOZO-32 (●), MA-PMeOZO-15 (□), VB-PMeOZO-34 (○), and VB-PMeOZO-13 (Δ) in  $\text{D}_2\text{O}$  at  $60^\circ\text{C}$  with  $[\text{M}]_0 = 44 \text{ mmol/L}$  and  $[\text{I}]_0 = 0.44 \text{ mmol/L}$ . Conversion was determined by NMR.

端 ( $m, p$  混合体) PMeOZOマクロモノマーは、水中におけるスチレンとのソーブフリー乳化共重合において安定剤としても挙動することが知られている<sup>15)</sup>。PMeOZOマクロモノ

マーの水中におけるミセル形成能を検討するために、VBおよびMA末端マクロモノマー ( $n: 13 \sim 34$ ) の水溶液の表面張力 ( $\gamma$ ) を測定した。VB-PMeOZO-13、VB-PMeOZO-34、MA-PMeOZO-15、およびMA-PMeOZO-32の1.0 wt% 水溶液の $\gamma$ 値はそれぞれ、50.5、54.8、51.6、および55.8 dynes/cmであり、PMeOZOマクロモノマーが界面活性剤として機能出来ることが認められた。 $\gamma$ 値は、 $n$ が32~34の場合より、13~15の場合の方が低い。臨界ミセル濃度 (cmc) は、0.60~0.72 wt% であった (Figure 7)。これらの結果は、PMeOZOマクロモノマーが重合水溶液中で凝集してミセルを形成することを示している。このような状態であれば、少なくとも生長ラジカルとマクロモノマーの重合性基は著しく作用しやすくなり、生長反応の反応性は増加するであろう。 $n = 13 \sim 14$ で水溶液媒中の反応速度促進効果が大きくなるのは上述



**Figure 7.** Relationship of surface tension ( $\gamma$ ) and solution concentration in macromonomers; MA-PMeOZO-32 (○), VB-PMeOZO-34 (Δ), MA-PMeOZO-15 (□), and VB-PMeOZO-13 (●).

の $\gamma$ 値の傾向と一致しており、この鎖長がマクロモノマーのミセル形成に比較的適しているためと思われる。Ito らは VB 末端 PEO マクロモノマーの水中でのラジカル重合において、鎖長  $n$  が 17 程度の場合に最も重合速度が速まることを見出すと共に、重合はミセル内で進行することを推測し<sup>6b)</sup>、水中ではベンゼン中に比べて、特に  $k_p$  値の増加の著しいことを報告している<sup>16)</sup>。また、本研究では MA 型は VB 型に比べて水中においても重合速度が著しく速く、短時間で反応率が 100% 近くまで進行した。

**Table V.** Polymerization Rate of PMeOZO Macromonomers in D<sub>2</sub>O<sup>a</sup>

Entry	Macromonomer	$R_p \times 10^7$ <sup>b</sup> (mol/L·sec)	Conversion at 4 h (%)
17	VB-PMeOZO-13	12.36	23.5
18	VB-PMeOZO-34	18.33	33.0
19	MA-PMeOZO-15	46.89	92.3
20	MA-PMeOZO-32	54.95	95.7

a)  $[M]_0 = 44$  mmol/L;  $[I]_0 = 0.44$  mmol/L; temperature, 60 °C.

b) Initial rate of polymerization.

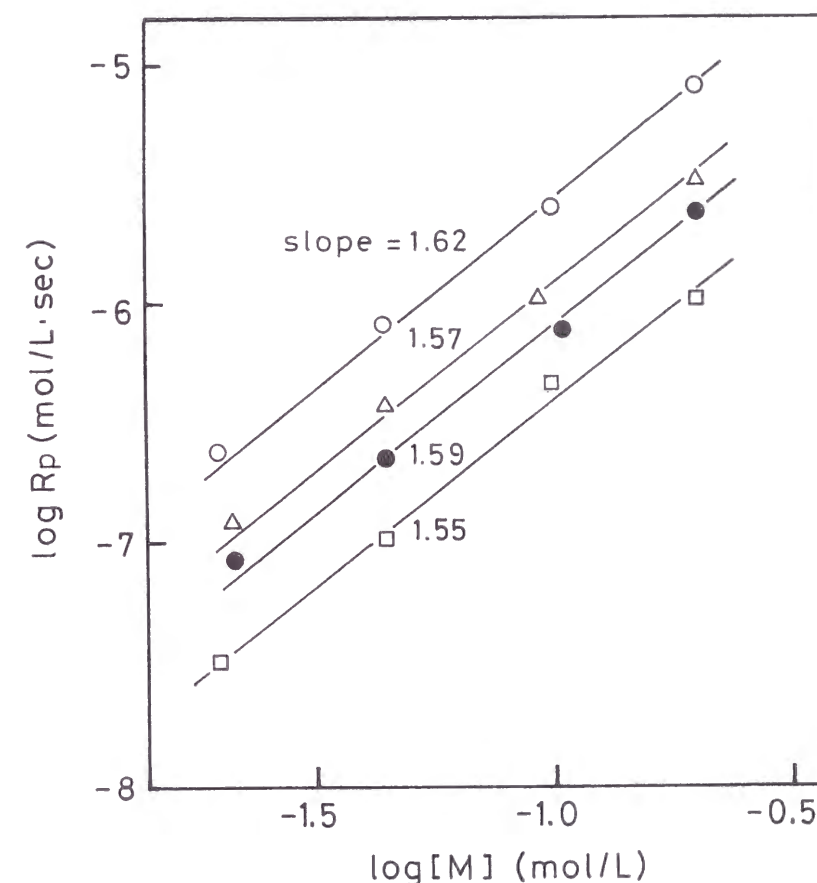
#### 4.4.3 重合速度の濃度依存性

以上述べたように、PROZO マクロモノマーのラジカル単独重合では、重合速度はマクロモノマー鎖長  $n$  に依存すると共に、アルキル鎖長の影響を受ける。このような重合系に対するモノマー濃度および開始剤濃度の影響を検討した。

まず、CD<sub>3</sub>CN 中において重合速度  $R_p$  のモノマー濃度依存性を調べた結果を Figure 8 に示す。PMeOZO および PBuOZO マクロモノマーの  $R_p$  とモノマー初濃度  $[M]_0$  との両対数プロットをとると、何れも直線となった。各マクロモノマーの重合速度の違いを示す直線

の上下関係は、何れも既に述べた大小関係と一致している。それぞれの直線の勾配よりモノマー濃度の次数を求めたが、それらの数値を、その他の場合も含めて Table VI に示す。

CD<sub>3</sub>CN 中で、 $n$  が 13 以上について検討した結果、 $[M]$  の次数 ( $a$  値) は 1.55 ~ 1.63 の値となった。通常の低分子モノマーのラジカル開始剤重合では重合速度は (2) 式で表され、 $[M]$  の次数は 1.0 となるが、これに比べて高い値である。この原因はつぎのよう



**Figure 8.** log-log plots of  $R_p$  versus  $[M]$  in the polymerization of MA-PBuOZO-14 (○), MA-PMeOZO-15 (Δ), VB-PMeOZO-34 (●), and VB-PMeOZO-13 (□) in CD<sub>3</sub>CN at 60°C with  $[I]_0 = 2.20$  mmol/L.

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p \frac{(2fk_d)^{0.5}}{k_t^{0.5}} [M][I]^{0.5} \quad (2)$$

に説明出来ると考えられる。即ち、マクロモノマーの重合速度には停止反応の反応性が大きな影響を及ぼすが、 $[M]$  の増加によって重合系の粘性が増して生長ラジカルの並進拡散およびセグメント拡散が阻害され、二分子停止がおこりにくくなって速度が増すものであろう。また、マクロモノマー内のアシル側鎖の鎖長が長くなった場合 ( $R = Bu, Oc$ ) に次数が増加するが、これは生長ラジカルのセグメント密度の増大によって拡散運動の阻害が著しくなり、

**Table VI.** Kinetic Order of Macromonomer Concentration<sup>a</sup>

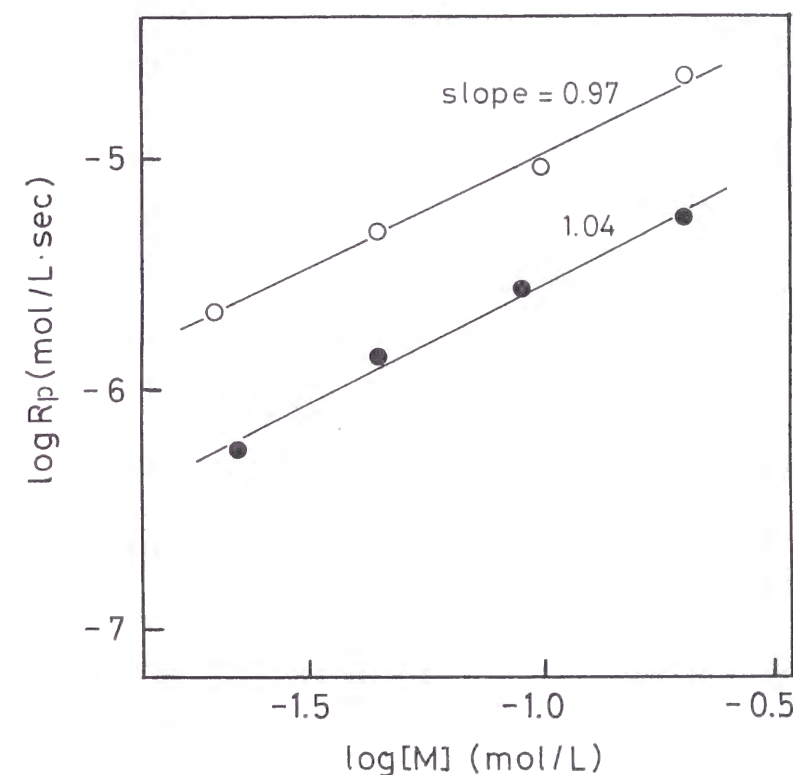
Macromonomer	Polymerization Solvent	Kinetic Order <sup>b</sup> a
VB-PMeOZO-13	CD <sub>3</sub> CN	1.55
VB-PMeOZO-34	CD <sub>3</sub> CN	1.59
VB-PBuOZO-13	CD <sub>3</sub> CN	1.61
MA-PMeOZO-15	CD <sub>3</sub> CN	1.57
MA-PMeOZO-32	CD <sub>3</sub> CN	1.63
MA-PBuOZO-14	CD <sub>3</sub> CN	1.62
VB-PBuOZO-13	CDCl <sub>3</sub>	1.65
VB-POcOZO-16	CDCl <sub>3</sub>	1.72
MA-PBuOZO-14	CDCl <sub>3</sub>	1.68
MA-POcOZO-11	CDCl <sub>3</sub>	1.73
VB-PMeOZO-13	D <sub>2</sub> O	1.04
MA-PMeOZO-15	D <sub>2</sub> O	0.97

a)  $[M]_0 = 44 \text{ mmol/L}$ ;  $[I]_0 = 2.2 \text{ mmol/L}$ ; temperature, 60 °C.

b) Kinetic order of  $[M]$ .

二分子停止が更に抑制されるためと説明出来る。Table VI によると、マクロモノマーの鎖長の長い方が次数は高くなっているが、これも上のような考え方で説明可能である。CDCl<sub>3</sub> 中においても、RはBuより Oc の場合の方が次数は高い。重合性基 (MA・VB) による違いは大きくはないが、MA型の方が多少高い値を示した。

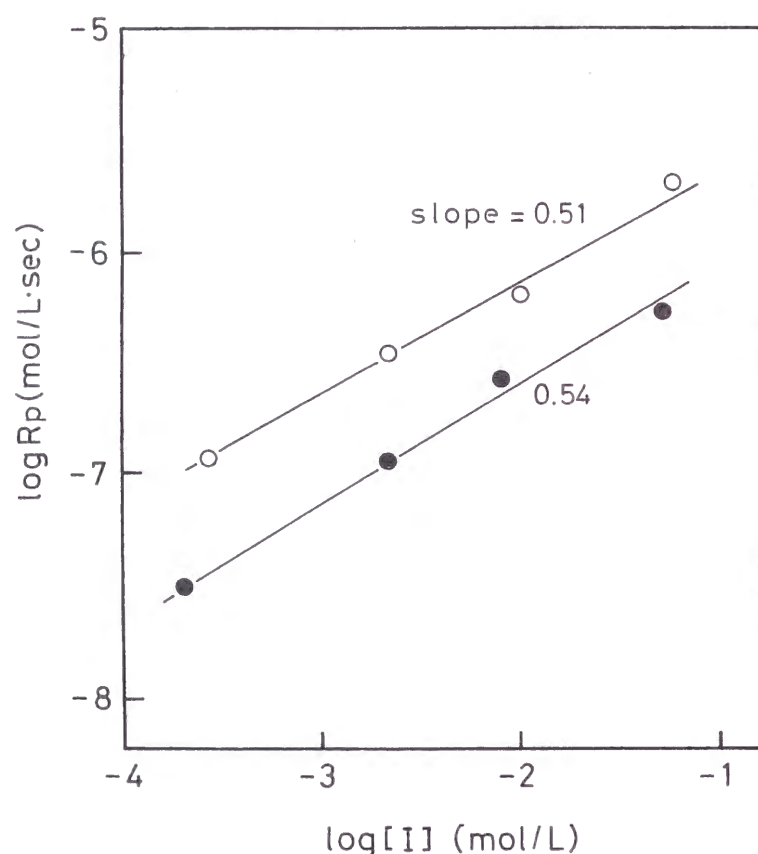
VB-PMeOZO-13 および MA-PMeOZO-15 の水中でのラジカル重合の  $R_p$  と  $[M]$  の両対数プロットを Figure 9 に示した。検討した濃度範囲で何れも直線となるが、その上下関係から見て有機溶媒中の重合速度よりも著しく速く、この中でもMA型がVB型より速いのは明らかである。これら直線の勾配より求めた  $[M]$  の次数  $a$  は 1.0 前後であって、有機溶媒中の場合と異なり、見かけ上低分子モノマーの場合と同様の値を示した。水



**Figure 9.** log-log plots of  $R_p$  versus  $[M]$  in the polymerization of MA-PMeOZO-15 (○) and VB-PMeOZO-13 (●) in D<sub>2</sub>O at 60°C with  $[I]_0 = 0.44 \text{ mmol/L}$ .

中で重合速度の速いのがミセル形成によるものとすれば、モノマー濃度の増加は系内のミセル数には影響するがミセル内の反応性には直接は影響しないためと思われる。

重合速度  $R_p$  の開始剤濃度  $[I]$  に対する依存性を調べた結果を Figure 10 に示す。 $R_p$  と  $[I]$  の両対数プロットは直線となり、その勾配より求めた  $[I]$  の次数  $b$  は MA-PMeOZO-15 および VB-PMeOZO-13 に対してそれぞれ 0.51 および 0.54 であって、見かけ上 (2) 式における  $1/2$  乗則に一致する結果となった。実際には、停止反応は主として二分子停止と思われるが、セグメント密度の高さに由来する一分子停

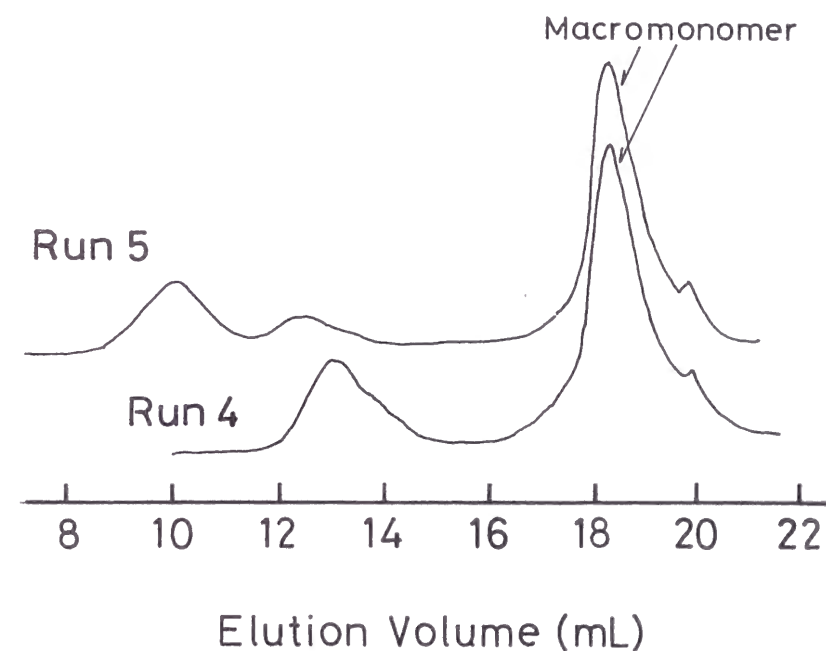


**Figure 10.** Log-log plots of  $R_p$  versus  $[I]$  in the polymerization of MA-PMeOZO-14 (○) and VB-PMeOZO-13 (●) in  $CD_3CN$  at  $60^\circ C$  with  $[M]_0 = 44 \text{ mmol/L}$ .

止、および前述の dead-end polymerization の原因である一次ラジカル停止も存在する可能性が考えられる。前者の場合は  $b$  値は 1 になり、後者では 0.5 以下になる筈である。

#### 4.4.4 ポリマクロモノマーの分子量

重合反応後、NMR 試料管中の生成ポリマーの分子量を GPC により測定した。重合溶液を真空乾固して得られる固形分を、GPC 溶媒の DMF に溶解させた。測定結果を Table VII に示す。マクロモノマーの種類が等しい場合は (重合基および R)、仕込み濃度が高くなると分子量は増大した。これは、重合系の粘性の増大により停止反応が抑制される効果が、特に寄与した結果と思われる。Tsukahara らはポリスチレンマクロモノマーのラジカル重合において、ポ



**Figure 11.** GPC curves of reaction mixtures in the polymerization of MA-PBuOZO-14 in  $CD_3CN$  at  $60^\circ C$  (Run 4 and 5). GPC: column, TOSOH TSKgel GMH<sub>HR-M</sub> ( $\times 2$ ); solvent, DMF(LiCl); temp.,  $58^\circ C$ ; flow rate,  $0.8 \text{ mL/min}$ .

Run 4:  $[M]_0 = 44 \text{ mmol/L}$ ;  $[I]_0 = 2.2 \text{ mmol/L}$ ; reaction time, 130 h.

Run 5:  $[M]_0 = 200 \text{ mmol/L}$ ;  $[I]_0 = 2.2 \text{ mmol/L}$ ; reaction time, 130 h.



リマクロモノマーの分子量がマクロモノマーの仕込み濃度の影響を強く受けることを報告している<sup>13)</sup>。MA-PBuOZO-14において、仕込み濃度が200 mmol/Lの場合には、GPCにおけるポリマクロモノマーのピークが、 $M_n=90350$  および  $364000$  の2ヶ

Table VII. Molecular Weight of Polymacromonomers

Run	Macromonomer	Entry	Polymerization <sup>b</sup>			$M_n$	$DP_n$
			Solvent	[M] <sub>0</sub> (mmol/L)	Time (h)		
1	MA-PBuOZO-7	8	CD <sub>3</sub> CN	44	140	54400	57
2	MA-PBuOZO-7	-	CD <sub>3</sub> CN	200	140	132000	137
3	MA-PBuOZO-14	-	CD <sub>3</sub> CN	20	140	38200	21
4	MA-PBuOZO-14	9	CD <sub>3</sub> CN	44	140	63500	35
5	MA-PBuOZO-14	-	CD <sub>3</sub> CN	200	140	90400	49
						364000	198
6	MA-PBuOZO-34	-	CD <sub>3</sub> CN	100	140	116000	29
7	MA-PBuOZO-34	-	CD <sub>3</sub> CN	200	140	- <sup>c</sup>	-
8	VB-PBuOZO-13	4	CD <sub>3</sub> CN	44	140	32500	19
9	VB-PBuOZO-24	-	CD <sub>3</sub> CN	44	140	35400	11
10	MA-PBuOZO-14	23	CDCl <sub>3</sub>	44	130	82700	45
11	MA-POcOZO-8	15	CDCl <sub>3</sub>	44	130	89450	51
12	MA-PMeOZO-15	6	CD <sub>3</sub> CN	44	140	33900	24
13	VB-PMeOZO-13	2	CD <sub>3</sub> CN	44	140	28700	25
14	MA-PMeOZO-15	19	D <sub>2</sub> O	44	6	48600	35
15	VB-PMeOZO-13	17	D <sub>2</sub> O	44	13	39700	35

a) Determined by GPC: column, TOSOH TSKgel GMH<sub>HR-M</sub>(×2); solvent, DMF (LiCl); temp., 58°C; flow rate, 0.8 mL/min.  
b) [I]<sub>0</sub> = 2.2 mmol/L(in organic solvents) and 0.44 mmol/L(in D<sub>2</sub>O); temp., 60°C.  
c) No polymerization was observed.

所に出現した (Figure 11)。これは初めに生成した  $M_n=90350$  の比較的少量のポリマクロモノマーによって重合系の粘性が大きくなり、その影響により以後生成するポリマーの分子量が著しく増大したものと考えられる。これは、生成ポリマーの分子量に及ぼす粘性の影響の大きさを顕著に示したものと言える。MA-PBuOZO-34の場合に200 mmol/Lの仕込み濃度で試みた場合は、NMRにおいて重合の生起は認められなかった。著しい粘性の高さにより、生長ラジカルとマクロモノマーの拡散が阻害されてしまうためであろう。VB-PMeOZO-34の場合には200 mmol/Lの仕込み濃度でも重合する。RがBuの場合にはMeの場合に比べて、粘性の増大およびマクロモノマーのセグメント密度増大への寄与が大きいと思われる。一般にマクロモノマーのRがBuの場合には、Meの場合に比べてポリマーの分子量が大きくなる傾向が認められる。

PBuOZOマクロモノマーの重合溶媒がCDCl<sub>3</sub>の場合には、生成ポリマーの分子量はCD<sub>3</sub>CN中の場合よりも増大した。コイルの広がりが大きいため活性末端とマクロモノマーの重合基との相互侵入が容易になり、生長反応が促進される効果が大きく働いているものと推察される。

以上の分子量値より計算されるポリマクロモノマーの重合度  $DP_n$  は、最高で198であるが大部分は50程度以下であり、通常のラジカル重合に比べて著しく低い。

ポリマクロモノマーのうち、ポリ(PMeOZOMacroモノマー)は水溶性であるがCHCl<sub>3</sub>に不溶なので、CHCl<sub>3</sub>可溶のマクロモノマーと溶解性を利用して分離出来る。

4.5 結 論

VB-PROZO および MA-PROZO マクロモノマーのラジカル単独重合反応性を速度論的に検討した。その結果、CD<sub>3</sub>CN および CDCl<sub>3</sub> 中では、マクロモノマー鎖長nが長く、アルキル基Rの鎖長の長い方が一般に速度は速くなった。これは重合系の粘性および生長末端周辺のセグメント密度の増大によって、主として生長ラジカルの並進拡散およびセグメント拡散（相互侵入）が阻害され、二分子停止が抑制されるためであると考えられる。特に分岐性マクロモノマーに関する系統的研究は本研究以外には見られないが、RがOcの場合に

は、一般的低分子モノマーおよびマクロモノマーの場合と異なってVB型の方がMA型より速度は大きく、VB型ではnが増すと速度は増すが、MA型ではnが増すと速度は減少する結果となった。これはMA型の場合には生長末端またはビニル基がPROZO鎖の立体的影響を受けやすいからであると結論した。

水中においてPMeOZOマクロモノマーは、CD<sub>3</sub>CN中に比べて約9～14倍速度が速いが、これはミセル形成によるものと思われる。

モノマー濃度の次数は、有機溶媒中で1.55～1.73 水中で約1.0となったが、有機溶媒中では濃度の増加と共に粘性が増し停止反応が抑制されたものと思われる。開始剤濃度の次数はほぼ0.5であり、主として二分子停止が起こっていると考えられる。

#### 4.6 文 献

- 1) S. Kobayashi, *Prog. Polym. Sci.*, **15**, 751 (1990).
- 2) (a) 小林四郎, C. Merlesdorf, 田辺隆喜, 松尾康司, 三枝武夫, 高分子学会予稿集, **35**, 248 (1986). (b) R. C. Schulz, and E. Schwarzenbach, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **13/14**, 495 (1988).
- 3) S. Kobayashi, E. Masuda, S. Shoda, and Y. Shimano, *Macromolecules*, **22**, 2878 (1989).
- 4) H. Uyama and S. Kobayashi, *Macromolecules*, **24**, 614 (1991).
- 5) (a) R. Asami and M. Takaki, *Makromol. Chem., Suppl.*, **12**, 163 (1985). (b) K. Ito, H. Tsuchida, A. Hayashi, T. Kitano, E. Yamada, and T. Matsumoto, *Polym. J.*, **17**, 827 (1985). (c) M. Niwa and N. Hayashi, *Macromolecules*, **21**, 1193 (1988). (d) M. Akashi, I. Kirihiro, and N. Miyauchi, *Angew. Makromol. Chem.*, **132**, 81 (1985). (e) C. G. Cameron and M. S. Chisholm, *Polymer*, **26**, 437 (1985). (f) K. Mühlbach, V. Percec, and J. H. Wang, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **25**, 2605 (1987). (g) Y. Nabeshima and T. Tsuruta,

- Makromol. Chem.*, **190**, 1635 (1989). (h) W. Radke and A. H. E. Müller, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **54/55**, 583 (1992). (i) J. P. Kennedy and C. Y. Lo, *Polym. Bull.*, **13**, 343 (1985). (j) P. Rempp, P. Lutz, P. Masson, and E. Franta, *Makromol. Chem., Suppl.*, **13**, 471 (1985). (k) E. Masuda, S. Kishiro, T. Kitayama, and K. Hatada, *Polym. J.*, **23**, 847 (1991).
- 6) (a) Y. Tsukahara, K. Tsutsumi, Y. Yamashita, and S. Shimada, *Macromolecules*, **23**, 5201 (1990). (b) K. Ito, K. Tanaka, H. Tanaka, G. Imai, S. Kawaguchi, and S. Itsuno, *Macromolecules*, **24**, 2348 (1991). (c) I. Capek, M. Riga, and M. Akashi, *Makromol. Chem.*, **193**, 2843 (1992). (d) P. Rempp, P. Lutz, P. Masson, and E. Franta, *Makromol. Chem., Suppl.*, **8**, 3 (1984). (e) R. Asami and M. Takaki, *Makromol. Chem., Suppl.*, **12**, 163 (1985). (f) J. P. Kennedy and M. Hiza, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 1033 (1983).
  - 7) (a) J. Sierra, E. Franta, and P. Rempp, *Makromol. Chem.*, **182**, 2603 (1981). (b) M. Takaki, R. Asami, and T. Kuwabara, *Polym. Bull.*, **7**, 521 (1982).
  - 8) S. Kobayashi, H. Uyama, S. W. Lee, and Y. Matsumoto, *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **31**, 3133 (1993).
  - 9) S. Shoda, E. Masuda, M. Furukawa, and S. Kobayashi, *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **30**, 1489 (1992).
  - 10) H. Witte and W. Seeliger, *Liebigs Ann. Chem.*, 996 (1974).
  - 11) 三宅隆敏、谷本重夫, 有機合成化学協会誌, **31**, 1050 (1973).
  - 12) A. V. Tobolsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5927 (1958).
  - 13) (a) Y. Tsukahara, K. Mizuno, A. Segawa, Y. Yamashita, *Macromolecules*, **22**, 1564 (1989). (b) Y. Tsukahara, K. Tsutsumi, Y. Yamashita, and S. Shimada, *Macromolecules*, **22**, 2869 (1989).

- 14) G. Odian, *Principles of Polymerization*, 3rd ed., Wiley Interscience, New York, 1991.
- 15) 小林四郎、宇山 浩、山本育央、高分子学会予稿集、**38**、117 (1989)。
- 16) E. Nomura, K. Ito, A. Kajiware, and M. Kamachi, *Macromolecules*, **30**, 2811 (1997)。

## 第5章 ポリ(2-オキサゾリン)マクロモノマーのラジカル共重合反応性

### 5.1 要 旨

*p*-ビニルベンジル末端ポリ(2-アルキル-2-オキサゾリン)マクロモノマー(VB-PROZO-*n*) (*R*=Me, Bu; *n*(*DP<sub>n</sub>*の概略値)=3~31) (*M*<sub>1</sub>)と低分子コモノマー(*M*<sub>2</sub>)のメタクリル酸メチル(MMA)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)、および *N,N*-ジメチルアクリルアミド(DMAA)とのラジカル共重合を、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)を開始剤として60℃で行い、末端モデルに基づいてモノマー反応性比 *r*<sub>1</sub>, *r*<sub>2</sub>を求めた。エタノール中、VB-PMeOZO-3とMMA、HEMA、DMAAとの反応性比はそれぞれ、*r*<sub>1</sub>=1.86, *r*<sub>2</sub>=0.07; *r*<sub>1</sub>=1.44, *r*<sub>2</sub>=0.03; *r*<sub>1</sub>=5.80, *r*<sub>2</sub>=0.19となり、コモノマーおよびスチレンに比べて著しく高い反応性を示した。CD<sub>3</sub>CN中VB-PMeOZO-3とMMAの重合では、*r*<sub>1</sub>=0.41, *r*<sub>2</sub>=0.66となり、マクロモノマーの高い反応性は認められない。マクロモノマーは、鎖長の増大と共に反応性は低下した。マクロモノマーに対するコモノマーの反応性は、プロトン供与性のHEMAが最も高い。VB-PBuOZO-15のMMAに対する反応性は、VB-PMeOZO-15に比べてかなり低下することが認められた。

### 5.2 緒 言

2-アルキル-2-オキサゾリン(ROZO)の開環異性化重合により生成する、ポリ(*N*-アシルエチレンイミン)の構造を有するポリ(2-アルキル-2-オキサゾリン)(PROZO)は、*N,N*-ジメチルアセトアミドのような極性非プロトン溶媒の高分子同族体であって、アルキル基がメチル(Me)基およびエチル(Et)基の場合は親水性、*n*-ブチル(Bu)基以上の炭素数の場合は疎水性を示す<sup>1)</sup>。ROZOのリビング重合を利用して開始剤法または停止剤法によりPROZO鎖をもつマクロモノマーを合成出来るが、今までス



チリル末端<sup>2)</sup>、メタクリラート末端<sup>3)</sup>およびビニルエステル末端<sup>4)</sup>等多様なマクロモノマーが合成されている。PROZO鎖を持つマクロモノマーは、以上の特性を有するほか、RがBu基程度以上では規則的な分岐を有する分岐性マクロモノマーとなる。このように、Rの種類によって多様な特性を備えることから、これらPROZOMacroモノマーを「機能性マクロモノマー」と称することが出来る。

マクロモノマーの単独重合により櫛形高分子（または星型様高分子）、低分子モノマーとの共重合によりグラフトコポリマーが得られるが、特にグラフトコポリマーの合成においては、マクロモノマー法は構造の明確なコポリマーを与える点で重要である。著者等はすでにメタクリラートおよびビニルベンジル末端PROZOMacroモノマーのラジカル単独重合の反応性を速度論的に検討し、特に本マクロモノマーの特徴として重合速度に及ぼす分岐の影響が大きいこと、水中において重合速度が著しく増大すること等を見出した<sup>5)</sup>。

PROZOMacroモノマーのラジカル共重合に関しては今までに、PROZO鎖の乳化剤または分散安定剤としての機能を利用したポリマー微粒子の合成<sup>6)</sup>、親水性マクロモノマーとスチレンまたはメタクリル酸メチル(MMA)との共重合による両親媒性高分子の合成<sup>7)</sup>等に関する研究が知られている。両親媒性高分子の合成はアセトニトリルまたは *tert*-ブチルアルコールを溶媒として行われ、68～99%の収率でほぼ仕込み比どおりの組成のグラフト共重合体を得られている。しかし、PROZOMacroモノマーの共重合反応性についての、詳細な検討は未だ行われていない。

PROZOMacroモノマーの種々の特性より考えて、そのラジカル共重合の挙動に大きな興味を持たれるが、共重合反応性を詳細に検討した研究は未だ報告されていない。本報告では、*p*-ビニルベンジル末端PROZOMacroモノマー(VB-PROZO-*n*) (R=Me, Bu; *n* (*DP<sub>n</sub>*の概略値)=3～31)とMMA, 2-ヒドロキシエチルメタクリラート(HEMA)、および *N,N*-ジメチルアクリルアミド(DMAA)とのラジカル共重合反応性を検討する。MMAは疎水性モノマー、HEMAとDMAAは親水性モノマーであるが、HEMAはプロトン供与性、DMAAは非プロトン性である。これらが、非プロトン性で親水性または疎水性のPROZOMacroモノマーとどのような反応性の特徴を示すかを共重合反

応性比に基づいて検討する。

マクロモノマーの共重合反応性において基本的に重要なことは、マクロモノマーの反応性が相当する低分子モノマーに比して変化するか変化しないかということである。今まで報告されている研究においては、モノマー濃度や反応率によっても異なるが、マクロモノマーの反応性は相当する低分子モノマーに比して変化しない<sup>8)</sup>か、あるいは低下する<sup>9)</sup>場合が多い。マクロモノマーの共重合反応性を支配する因子は、第1に重合性官能基の化学反応性であるが、これがマクロモノマー内のポリマー鎖の影響を直接受けている例は少ない。むしろ、反応性低下の原因としてはマクロモノマー自体が高分子であることに基づいて、マクロモノマーと生長ラジカルとの間の速度論的排除体積効果<sup>9d-f, 10)</sup>等の立体効果<sup>11)</sup>、幹ポリマーラジカル(モノマー連鎖)とマクロモノマーとの間の熱力学的反発的相互作用(非相溶性)<sup>8b, 9a, c)</sup>、および重合系の粘性<sup>11a)</sup>影響等により議論されている。例は極めて少ないが、マクロモノマーが相当する低分子モノマーに比して反応性が向上する場合も見出され、マクロモノマーのミセル形成によるものと報告されている<sup>12)</sup>。

マクロモノマー( $M_1$ )と低分子モノマー( $M_2$ )の共重合反応性比としては、実験上の便宜性等から $M_2$ のモル分率を著しく高くして、 $r_2$ のみを求めて議論している場合が多い。即ちマクロモノマーが高分子量のため、 $M_1$ のモル分率が増加していくと、 $M_1/M_2$ の重量比が著しく大となり、重合操作および分析の両面にわたって正確を期しにくくなるためである。しかし $r_2$ のみでは幹ポリマーラジカルにたいする反応性しか議論できないことになり、マクロモノマーユニット末端ラジカルに対する反応性の実体は全く把握できない。

PROZOMacroモノマーは前述のように特異性の強いマクロモノマーであって、鎖長の短い段階からの反応性の特徴を知る必要があると共に、マクロモノマーユニット末端ラジカルに対する反応性も議論することが必要である。本研究では主としてエタノール中での共重合を行い、反応性比として $r_1$ および $r_2$ を求めたが、共重合の結果生成するグラフト共重合体は未反応マクロモノマーと完全に分離することは困難であったため、反応性比は両モノマーの反応率より求めた。得られた反応性比の値に基づいて、本マクロモノマーの反応性の特徴を検討すると共に、反応性に及ぼす諸因子の影響について考察する。



### 5.3 実験

#### 5.3.1 原料および試薬

溶媒類のうち、 $\text{CH}_3\text{CN}$  は  $\text{P}_2\text{O}_5$  の存在下に蒸留精製した。 $\text{CD}_3\text{CN}$  は市販品をそのまま用いた。エタノールおよび 1-ヘキサノールは、金属マグネシウムとの反応で生成するアルコキシドの存在下に蒸留精製した。2-*n*-ブチル-2-オキサゾリン ( $\text{BuOZO}$ )<sup>13)</sup> および *p*-ビニルベンジルクロリド ( $\text{VBC}$ )<sup>14)</sup> は文献により合成した。

2-メチル-2-オキサゾリン ( $\text{MeOZO}$ ) は  $\text{KOH}$  の存在下に市販品を蒸留精製した。メタクリル酸メチル ( $\text{MMA}$ )、2-ヒドロキシエチルメタクリレート ( $\text{HEMA}$ )、および *N,N*-ジメチルアクリルアミド ( $\text{DMAA}$ ) は使用直前に蒸留した。2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル) ( $\text{AIBN}$ ) は市販品をエタノールから再結晶した。 $\text{Et}_2\text{O}$  および内部標準物質のトルエン、*n*-ヘキシルベンゼン、および *n*-オクチルベンゼンは金属ナトリウムの存在下に蒸留精製した。

#### 5.3.2 マクロモノマー

$\omega$ 末端に水酸基を有する *p*-ビニルベンジル末端  $\text{PROZO}$  ( $\text{VB-PROZO}$ ) マクロモノマー ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Bu}$ ) を、第4章と同様の方法で合成し精製した。

#### 5.3.3 共重合

マクロモノマー、コモノマー、 $\text{AIBN}$ 、および内部標準物質の溶液を予め重合溶媒 ( $\text{R} = \text{Me}$  の場合はエタノールまたは  $\text{CD}_3\text{CN}$ 、 $\text{R} = \text{Bu}$  の場合は 1-ヘキサノール) を用いて作成する。

アルコール溶媒の場合には、所定量を秤量して  $\text{Ar}$  置換したフラスコ中に加える。この場合マクロモノマーとコモノマーの合計は 0.05 g、溶媒量の合計は 2.0 mL の割合になるようにする。作製した溶液の 2.0 mL を予め  $\text{Ar}$  置換したアンプルに移し封管する。別のアンプルに全く同様にして溶液を加えて封管し加熱せずに開封して、反応率測定の補償物質とするため、UV-2次微分スペクトルと  $\text{GLC}$ 、または  $\text{GPC}$  測定を行う。重合は 60℃ に加熱して

行う。加熱後アンプルを開封し、マクロモノマーの反応率は UV-2次微分スペクトルにおける 290.3 nm 付近の正ピークと 293.6 nm 付近の負ピークの差の反応前後の変化率より、または  $\text{GPC}$  におけるマクロモノマーピークと内部標準物質ピークの面積比の減少率より求めた。また、コモノマーの反応率は、 $\text{GLC}$  におけるコモノマーピークと内部標準物質ピークの面積比の減少率より求めた。内部標準物質としては、コモノマーが  $\text{MMA}$  で重合溶媒がエタノールのときは *n*-ヘキシルベンゼン、重合溶媒が 1-ヘキサノールのときはトルエン、コモノマーが  $\text{HEMA}$  の場合は *n*-ヘキシルベンゼン、コモノマーが  $\text{DMAA}$  の場合は *n*-オクチルベンゼンを用いた。

重合溶媒が  $\text{CD}_3\text{CN}$  の場合には、マクロモノマーとコモノマーの合計 0.01 g と  $\text{AIBN}$  を、溶媒 0.6 mL に溶解した溶液を  $\text{NMR}$  試料管 (5 mm $\phi$ ) に入れて封管し、60℃ で所定時間加熱した後、 $^1\text{H NMR}$  (400 MHz) を測定した。マクロモノマーの反応率は、7.30 ppm のベンゼン核プロトンのシグナルに対する、5.15 ppm のスチリル基のビニルプロトンのシグナルの面積比の変化率より求め、 $\text{MMA}$  の反応率は、ベンゼン核プロトンのシグナルに対する、6.00 ppm のメタクリロイル基のビニルプロトンのシグナルの面積比の変化率より求めた。

#### 5.3.4 分析

$^1\text{H NMR}$  スペクトルは、日本電子  $\text{JNM-FX60Q}$  型 または  $\text{LA400}$  型分光計により、テトラメチルシランを標準物質として、 $\text{IR}$  スペクトルは日本分光  $\text{IR-810}$  型分光計を用いて測定した。UV スペクトルは 島津 UV-2200 型分光光度計を用いて測定した。

$\text{GPC}$  は、島津  $\text{LC-10AD}$  型液体クロマトグラフと島津  $\text{RID-6A}$  型示差屈折計により、 $\text{GPC}$  カラムとしては  $\text{Shodex A-803}$  と  $\text{JASCO FINE PACK GEL-101}$  を連結させて測定した。 $\text{GC}$  は島津  $\text{GC-R1A}$  型ガスクロマトグラフ ( $\text{FID}$  検出器) により、固定相として、 $\text{MMA}$  分析の場合は西尾工業  $\text{Chromosorb-101}$  担持  $\text{Polyester-FF}$  を用い、 $\text{HEMA}$  および  $\text{DMAA}$  分析の場合は島津  $\text{Shincarbon-A}$  担持  $\text{Thermon-3000}$  を用いて測定した。

## 5.4 結果と考察

### 5.4.1 マクロモノマー

2-オキサゾリン類のリビング重合を利用して、第4章と同様の方法により分子量分布の狭いVB-PROZOマクロモノマー(1)を合成した。その結果をTable Iに示す。本マクロモノマーのコード名をVB-PROZO-nとする。nは重合度の概略値である。

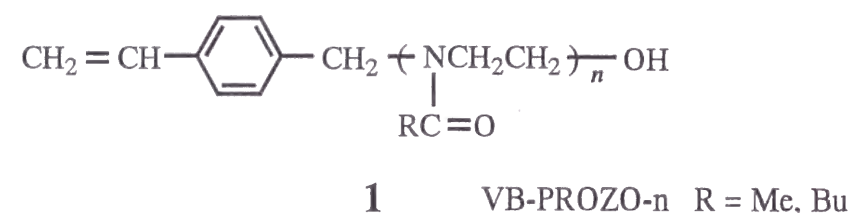


Table I. Vinylbenzyl-Type Macromonomers of Poly(2-alkyl-2-oxazoline)s(PROZO)

Macromonomer	$M_n$		$DP_n^a$	$M_w^a$ $M_n$
	NMR	GPC		
VB-PMeOZO-3	410	390	3.1	1.32
VB-PMeOZO-15	1380	1370	14.5	1.11
VB-PMeOZO-28	2500	2490	27.7	1.16
VB-PMeOZO-31	2830	2800	31.4	1.18
VB-PBuOZO-15	1990	1970	14.5	1.13

a) Determined by GPC.

### 5.4.2 共重合の方法とモノマーの反応性比の求め方

VB-PROZOマクロモノマーのラジカル共重合は、コモノマーとしては疎水性のMMA、親水性でプロトン供与性のHEMA、親水性で非プロトン性のDMAA、開始剤とし

てはAIBNを用い、エタノール(R=Meの場合)、CD<sub>3</sub>CN(R=Me, n=3の場合)、または1-ヘキサノール中(R=Buの場合)60℃で行った。反応率は10%程度以内とし、重合初期の反応性を検討するようにした。反応率の上昇により、反応系の粘性の増大等によって共重合反応性が影響を受けることが知られている<sup>11a)</sup>。共重合反応性比は、末端モデルを仮定する組成式(1式)に基づいて、積分法により求めた。

コポリマー組成は、生成コポリマーを未反応マクロモノマーから完全に分離出来る場合にはこれを分析して求められるが、不完全にしか分離出来ない場合には、むしろモノマーの反応率

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]} \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad (1)$$

から求めた方が正確である<sup>15)</sup>。この場合、コモノマー大過剰系では、未反応マクロモノマーの分析はGPCにより、未反応コモノマーの分析はGLCによって行われている場合が多い。本研究では生成コポリマーを未反応マクロモノマーから完全に分離することは不可能であった。また低反応率のもとでGPC上のマクロモノマーピークとグラフトコポリマーピークを分離することは不可能であった。従って、コポリマー組成は両モノマーの反応率から求めることとし、アルコール中の共重合では未反応マクロモノマーの定量はUV-2次微分スペクトルにより、未反応コモノマーの定量はGLCにより行った。また、VB-PMeOZO-15マクロモノマーの場合は、マクロモノマー低モル分率の場合にGPCによっても未反応マクロモノマーを定量した。CD<sub>3</sub>CN中の共重合では、マクロモノマーおよびMMAの反応率は、<sup>1</sup>H NMRにおけるベンゼン核プロトンのシグナルに対する各ビニルプロトンのシグナルの面積比の変化率より求めた。

### 5.4.3 共重合反応性

共重合は、エタノール中ではVB-PMeOZO-3とMMA、HEMA、DMAA、VB-PMeOZO-15とMMA、HEMA、DMAA、VB-PMeOZO-31とMMA、

VB-PMeOZO-28とHEMA、DMAAの各組み合わせ、CD<sub>3</sub>CN中ではVB-PMeOZO-3とMMA、1-ヘキサノール中ではVB-PBuOZO-15とMMAの組み合わせについて検討した。

共重合結果の一部を Table II~VII に示す。VB-PMeOZO-15および28とHEMAおよびDMAA、VB-PBuOZO-15とMMAの各組み合わせの Table は省略した。

VB-PMeOZO-15とMMAの重合結果の Table VI には、マクロモノマーモル分率の低い場合に、マクロモノマーの反応率をGPCによって求めた結果も示したが、これらは、UV-2次微分スペクトルによって求めた結果とよく一致している。マクロモノマーモル分率が高くなると、GPCにおけるコポリマーとの分離が不良になる。VB-PMeOZO-15とHEMAおよびDMAAの場合にも、同様にGPCでも求めたが、やはりUV-2次微分スペクトルの結果と一致した。これらにより、マクロモノマーの反応率をUV-2次微分スペクトルによって求めることの妥当性が確認された。

共重合の速度を概略的にみると、何れのモノマーの組み合わせにおいても、マクロモノマーモル分率が増すと速度は遅くなる。また、マクロモノマーに関しては、コモノマーが何れの場合でも、マクロモノマー鎖長  $n$  が増すと速度は遅くなる。このような傾向は他のマクロモノマーの共重合でも一般に見られることであって、重合系の粘性と生長末端周辺のセグメント密度の増大によってモノマー特にマクロモノマーの拡散が抑制されるからであるとされている<sup>11a)</sup>。VB-PMeOZOマクロモノマーにおいてコモノマーの違いが共重合速度に及ぼす影響をみると、先ずDMAAの関与する重合は、MMAおよびHEMAのそれに比べて速いことが明らかである。MMAとHEMAでは、 $n=3$  の場合はMMAの方が速いが、 $n$ が14以上ではHEMAの方が速くなる傾向がみられる。コモノマーをMMAとするVB-PMeOZO-15とVB-PBuOZO-15を比較すると、著しく後者のほうが速い。

モノマーの仕込み組成と反応率の関係に基づいて、各マクロモノマーおよびコモノマーの組み合わせの共重合反応性比を求めた結果を Table VIII に示す。比較のために、スチレン ( $M_1$ ) とMMA<sup>16)</sup>、HEMA<sup>17)</sup>、およびDMAA<sup>18)</sup> (各 $M_2$ ) との共重合反応性比の文献値を示した。また、これらの反

**Table II.** Copolymerization of VB-PMeOZO-3( $M_1$ ) with MMA( $M_2$ ) in EtOH<sup>a</sup>

Run	Feed composition					Time (h)	Monomer conversion		M <sub>1</sub> in copolymer
	[M <sub>1</sub> ] <sub>0</sub>		[M <sub>2</sub> ] <sub>0</sub>		M <sub>1</sub>		M <sub>1</sub> <sup>b</sup> (%)	M <sub>2</sub> <sup>c</sup> (%)	(mol%)
	mg	mol/L (x10 <sup>2</sup> )	mg	mol/L (x10 <sup>2</sup> )	(mol%)				
1	20.66	2.60	29.43	14.70	15.0	10	8.9	1.9	44.7
2	27.10	3.45	23.01	11.50	23.1	16	6.3	1.3	58.8
3	31.38	4.00	18.51	9.25	30.2	22	9.6	2.2	65.2
4	38.06	4.85	11.78	5.90	45.1	32	7.3	2.2	72.9
5	42.90	5.45	7.25	3.60	60.2	36	12.8	5.8	76.9
6	45.08	5.70	5.02	2.50	69.5	36	8.1	5.2	77.9
7	46.01	5.85	3.84	1.90	75.5	44	10.4	8.6	78.7
8	48.65	6.17	1.31	0.65	90.5	48	7.7	10.6	86.7

a) Initiator, AIBN (1.0 mol% to total monomers); solvent, ethanol(2.0 mL); temperature, 60°C.

b) Determined by UV. c) Determined by GLC.

**Table III.** Copolymerization of VB-PMeOZO-3 ( $M_1$ ) with HEMA ( $M_2$ ) in EtOH<sup>a</sup>

Run	Feed composition			Time (h)	Monomer conversion		$M_1$ in copolymer (mol%)
	$[M_1]_0$	$[M_2]_0$	$M_1$				
	mol/L ( $\times 10^2$ )	mol/L ( $\times 10^2$ )	(mol%)		$M_1^b$ (%)	$M_2^c$ (%)	
9	1.56	14.53	9.7	24	6.2	0.8	44.3
10	2.84	10.66	21.1	32	9.1	1.7	58.8
11	3.96	7.36	35.0	40	8.3	2.3	66.1
12	4.66	5.28	46.9	48	10.4	4.0	69.8
13	5.36	3.12	63.2	60	11.0	6.4	74.8
14	5.75	2.02	74.0	68	7.6	6.2	77.9
15	5.98	1.30	82.2	68	10.3	8.8	84.4

a) Total monomers, 0.05 g; initiator, AIBN (1.0 mol% to total monomers); solvent, ethanol(2.0 mL); temperature, 60°C.

b) Determined by UV. c) Determined by GLC.



**Table IV.** Copolymerization of VB-PMeOZO-3(M<sub>1</sub>) with DMAA(M<sub>2</sub>) in EtOH<sup>a</sup>

Run	Feed composition			Time (h)	Monomer conversion		M <sub>1</sub> in copolymer (mol%)
	[M <sub>1</sub> ] <sub>0</sub>	[M <sub>2</sub> ] <sub>0</sub>	M <sub>1</sub>		M <sub>1</sub> <sup>b</sup> (%)	M <sub>2</sub> <sup>c</sup> (%)	
	mol/L (x10 <sup>2</sup> )	mol/L (x10 <sup>2</sup> )	(mol%)				
16	2.11	16.89	11.1	4	15.2	2.3	45.7
17	3.36	12.09	21.7	7	9.8	1.7	61.7
18	4.28	8.44	33.6	10	12.9	2.6	71.7
19	4.80	6.36	43.0	12	10.5	2.0	79.9
20	5.26	4.45	54.2	14	11.3	1.6	89.8
21	5.72	2.78	67.3	15	11.7	2.1	92.0
22	6.05	1.30	82.3	16	6.4	1.0	96.6
23	6.14	1.01	85.9	20	4.8	0.4	98.6

a) Total monomers, 0.05 g; initiator, AIBN (1.0 mol% to total monomers); solvent, ethanol(2.0 mL); temperature, 60°C.

b) Determined by UV. c) Determined by GLC.

**Table V.** Copolymerization of VB-PMeOZO-3 (M<sub>1</sub>) with MMA (M<sub>2</sub>) in CD<sub>3</sub>CN<sup>a</sup>

Run	Feed composition					Time (h)	Monomer conversion		M <sub>1</sub> in copolymer (mol%)
	[M <sub>1</sub> ] <sub>0</sub>		[M <sub>2</sub> ] <sub>0</sub>		M <sub>1</sub>				
	mg	mol/L (x10 <sup>2</sup> )	mg	mol/L (x10 <sup>2</sup> )	(mol%)				
							M <sub>1</sub> <sup>b</sup> (%)	M <sub>2</sub> <sup>b</sup> (%)	
24	2.50	1.48	7.62	15.46	9.59	1.5	4.8	4.2	10.0
25	4.48	2.67	5.58	11.34	19.0	4.5	7.1	6.3	21.0
26	5.57	3.33	4.24	8.64	27.8	4.5	6.6	5.0	33.5
27	6.71	3.88	2.98	5.90	39.7	4.5	6.4	5.1	45.1
28	7.77	4.27	2.20	4.12	50.9	1.0	1.7	2.0	46.3
29	8.51	4.99	1.91	3.83	56.6	1.5	2.5	3.1	51.6
30	8.83	5.94	1.34	3.09	65.8	4.5	3.2	4.7	56.0
31	9.58	5.59	0.58	1.16	82.8	4.0	2.2	4.9	68.2

a) Total monomers, 0.01 g; initiator, AIBN (1.0 mol% to total monomers); solvent, CD<sub>3</sub>CN (0.6 ml); temperature, 60°C.

b) Determined by <sup>1</sup>H NMR.

**Table VI.** Copolymerization of VB-PMeOZO-15(M<sub>1</sub>) with MMA(M<sub>2</sub>) in EtOH<sup>a</sup>

Run	Feed composition			Time (h)	Monomer conversion		M <sub>1</sub> in copolymer (mol%)	
	[M <sub>1</sub> ] <sub>0</sub>	[M <sub>2</sub> ] <sub>0</sub>	M <sub>1</sub>		M <sub>1</sub> (%)		M <sub>2</sub> <sup>b</sup> (%)	
	mol/L (x10 <sup>2</sup> )	mol/L (x10 <sup>2</sup> )	(mol%)		UV	GPC		
32	0.61	16.52	3.6	10	12.1	11.9	2.4	15.7
33	0.87	13.15	6.2	15	7.8	7.5	1.5	25.5
34	1.29	7.32	15.0	40	8.3	-	3.2	31.2
35	1.56	3.65	29.9	76	11.4	-	5.8	45.9
36	1.68	2.03	45.3	88	10.5	-	6.1	58.7
37	1.74	1.17	59.8	100	7.4	-	5.1	68.3
38	1.78	0.59	75.1	126	5.2	-	5.8	72.8
39	1.81	0.27	87.0	136	9.6	-	13.0	83.2

a) Total monomers, 0.05 g; initiator, AIBN (1.0 mol% to total monomers); solvent, ethanol(2.0 mL); temperature, 60°C.

b) Determined by GLC.

c) Calculated on the basis of both conversions of M<sub>1</sub>(determined by UV) and M<sub>2</sub>.

d) Calculated on the basis of both conversions of M<sub>1</sub>(determined by GPC) and M<sub>2</sub>.

**Table VII.** Copolymerization of VB-PMeOZO-31 (M<sub>1</sub>) with MMA (M<sub>2</sub>) in EtOH<sup>a</sup>

Run	Feed composition			Time (h)	Monomer conversion		M <sub>1</sub> in copolymer (mol%)
	[M <sub>1</sub> ] <sub>0</sub>	[M <sub>2</sub> ] <sub>0</sub>	M <sub>1</sub>				
	mol/L	mol/L	(mol%)		M <sub>1</sub> <sup>b</sup>	M <sub>2</sub> <sup>c</sup>	
	(x10 <sup>2</sup> )	(x10 <sup>2</sup> )			(%)	(%)	
40	0.68	6.03	10.1	25	6.7	2.6	22.0
41	0.74	4.20	15.0	34	9.2	5.0	24.5
42	0.82	1.95	29.6	57	12.1	8.4	37.8
43	0.85	1.08	44.0	89	7.2	4.9	53.7
44	0.87	0.56	60.8	127	4.3	3.9	62.9
45	0.88	0.29	75.2	218	10.8	12.6	72.3
46	0.89	0.20	81.7	269	6.5	10.0	73.7
47	0.89	0.10	89.9	292	8.3	16.2	82.2

a) Total monomers, 0.05 g; initiator, AIBN (2.0 mol% to total monomers); solvent, ethanol(2.0 mL); temperature, 60°C.

b) Determined by UV. c) Determined by GLC.



**Table VIII.** Monomer Reactivity Ratio(MRR) Determined in the Copolymerization of VB-PROZO Macromonomers

Macromonomer ( $M_1$ )	Reaction solvent	Comonomer( $M_2$ )					
		MMA		HEMA		DMAA	
		$r_1$	$r_2$	$r_1$	$r_2$	$r_1$	$r_2$
VB-PMeOZO-3	EtOH	1.86	0.07	1.44	0.03	5.80	0.19
VB-PMeOZO-3	CD <sub>3</sub> CN	0.41	0.66	-	-	-	-
VB-PMeOZO-15	EtOH	0.70	0.16	0.26	0.20	4.56	0.28
VB-PMeOZO-28	EtOH	-	-	0.21	0.86	0.84	0.32
VB-PMeOZO-31	EtOH	0.55	0.36	-	-	-	-
VB-PBuOZO-15	hexanol	0.39	0.53	-	-	-	-
styrene	EtOH	0.40	0.45 <sup>a</sup>	-	-	1.12	0.18 <sup>c</sup>
styrene	BuOH	-	-	0.53	0.59 <sup>b</sup>	-	-

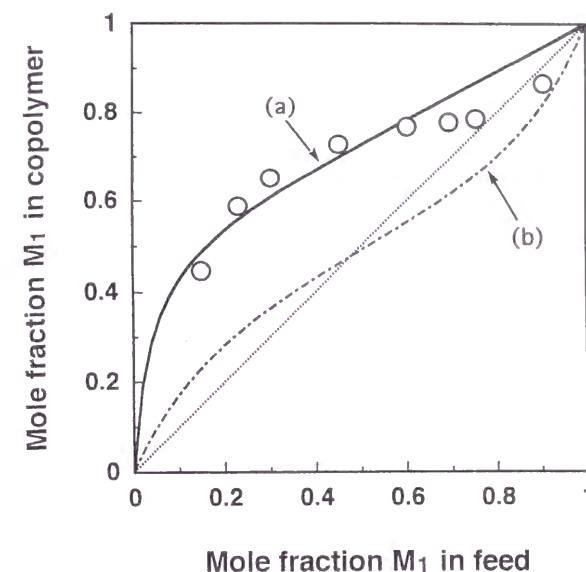
a) H. Fujihara, et al.(at 60°C).<sup>16)</sup>

b) J. Lebduska, et al.(at 60°C).<sup>17)</sup>

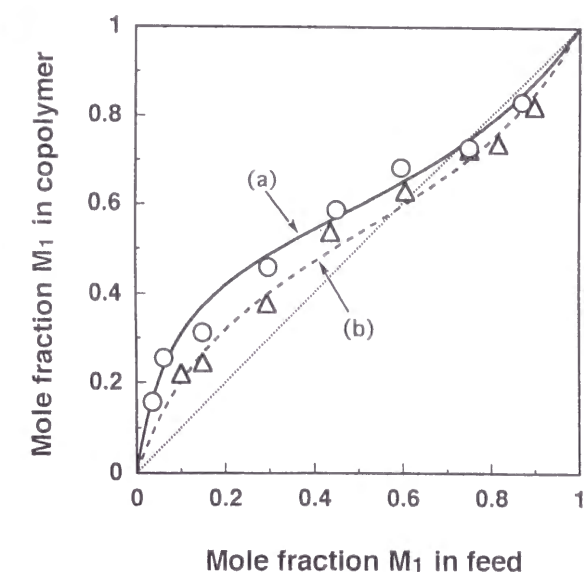
c) H. Fujihara, et al.(at 60°C).<sup>18)</sup>

応性比の値より1式に基づいて、コポリマー中のマクロモノマー ( $M_1$ ) のモル分率と仕込みモル分率との関係の計算曲線を求めたが、その結果を、VB-PMeOZO- $n$  と MMA については Figure 1, 2 および 4 に、VB-PMeOZO- $n$  と HEMA については Figure 5 および 6 に、VB-PMeOZO- $n$  と DMAA については Figure 7 および 8 に、VB-PBuOZO-15 と MMA については Figure 9 に示す。モノマー仕込み組成とコポリマー組成との関係をプロットすると、全般的に見て計算曲線とよく一致しているが、エタノール中で VB-PMeOZO-3 に対してそれぞれ MMA および HEMA を共重合させた場合にはプロットは計算曲線とかなり外れているのが認められる。

まず、エタノール中での VB-PMeOZO- $n$  ( $M_1$ ) と MMA ( $M_2$ ) との共重合結果より述べる (Figure 1 および 2)。



**Figure 1.** Monomer feed vs. copolymer composition plots for copolymerization of VB-PMeOZO-3 macromonomer with MMA in EtOH: (a) calculated curve for the copolymerization ( $r_1=1.86$ ,  $r_2=0.07$ ); (b) calculated curve for polymerization of styrene with MMA ( $r_1=0.40$ ,  $r_2=0.45$ ).



**Figure 2.** Monomer feed vs. copolymer composition plots for copolymerization of VB-PMeOZO-15 or VB-PMeOZO-31 macromonomer with MMA in EtOH: (○) plots for VB-PMeOZO-15 and MMA; (△) plots for VB-PMeOZO-31 and MMA; (a) calculated curve for VB-PMeOZO-15 and MMA ( $r_1=0.70$ ,  $r_2=0.16$ ); (b) calculated curve for VB-PMeOZO-31 and MMA ( $r_1=0.55$ ,  $r_2=0.36$ ).

最も鎖長の短い VB-PMeOZO-3 の場合、 $r_1=1.86$ 、 $r_2=0.07$  となったが、このことから、マクロモノマーユニット末端ラジカル ( $M_1\cdot$ ) とマクロモノマーとの反応性は MMA との反応性よりも非常に高く、文献のスチレン末端ラジカルとスチレンとの反応性 ( $r_1=0.40$ ) に比しても著しく高いことがわかる。また、MMA 末端ラジカル ( $M_2\cdot$ ) に対しても、マクロモノマーの反応性は MMA に比べて極端に高く、 $r_2$  値から見ると MMA 同士の結合は極めて少ないことになる。

マクロモノマーの鎖長が長くなると、 $r_1$  は低下、 $r_2$  は増大して、 $M_1\cdot$ 、 $M_2\cdot$  いずれの生長ラジカルに対してもマクロモノマーの反応性が低下していくことが認められる (Figure 2)。特に、 $r_1$  値における  $n$  の 3 と 15 の間の差が大きく、 $n=15$  では  $r_1=0.70$  と大きく低

下している。しかし鎖長 $n$ が31となっても $r_1=0.55$ 、 $r_2=0.36$ であり、スチレン-MMAの共重合の場合と比べて $r_1$ は大、 $r_2$ は小であって、生長末端ユニットが $M_1$ 、 $M_2$ の何れでも、MMAをコモノマーとした場合のVB-PMeOZOマクロモノマーの高反応性が認められる。

一般にマクロモノマー( $M_1$ )と低分子コモノマー( $M_2$ )とのラジカル共重合反応性は、コモノマー大過剰系でコモノマー末端ラジカル( $M_2\cdot$ )に対する反応性比 $r_2$ で議論されている例が多いが、ほとんどの場合に、マクロモノマーの反応性は相当する低分子モノマーに比して同程度か同程度以下であると報告されている。今回エタノール中の共重合において、特に短鎖長のPMeOZOマクロモノマーがスチレンと比較して著しい高反応性を示すことが認められたが、ビニルベンジル基内のビニル基の化学反応性が、ビニルベンジル基内のメチレン基にPROZO鎖が結合することによって、大きく変化することは考えにくい。VB-PMeOZO系マクロモノマーのラジカル単独重合速度は、アセトニトリル中よりも水中における方が著しく速く、これはマクロモノマーが疎水性の重合基を内側にしたミセルを形成しているためと結論した<sup>5)</sup>。本共重合においてもエタノールは、水ほどではないにせよ非プロトン性のPMeOZO鎖を溶媒和して分散させやすく、疎水性でかつ相互作用の強いベンゼン核をもつビニルベンジル基およびその重合体同士は、互いに凝集しやすいであろう。一方MMA

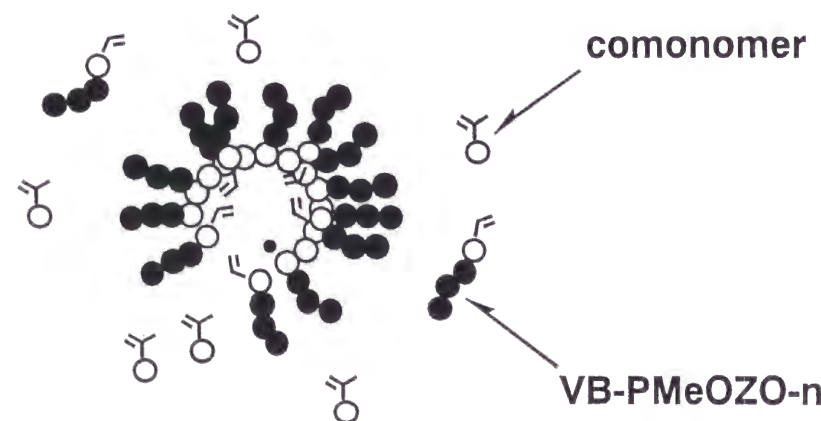


Figure 3. Concentration of VB-PMeOZO macromonomers at around the propagating site.

は、エタノールとの親和性が強くほぼ均一に分散すると思われる。

このような特性が原動力になって、Figure 3に示したように生長鎖の周囲にマクロモノマーが濃縮され、一種のミセルを形成して見掛けの反応性が高まるのではないかと考えられる。生長鎖末端に $M_1$ ユニットのある場合( $M_1\cdot$ )には、当然そこにマクロモノマーが凝集しやすく、高反応性になるであろう。MMA末端ラジカル( $M_2\cdot$ )に対しても、

周囲にミセル形成しているマクロモノマーの作用する機会は、ミセル形成とは直接無関係のMMAに比べれば著しく多くなると考えてよい。比較のために、VB-PMeOZO-3とMMAとの共重合を $CD_3CN$ 中で検

討したところ、 $r_1=0.41$ 、 $r_2=0.66$ となり、スチレンとMMAの場合よりもむしろMMAの相対的反応性が高い結果となった(Table V, Figure 4)。 $CD_3CN$ 中ではVB-PMeOZO系マクロモノマーは、単独重合の結果から見ても特にミセル形成していることはなく、MMAと共に均一に溶解していると考えられる<sup>19)</sup>。従ってこのような反応性比の値は当然のことと言えるが、この事からも、エタノール中におけるVB-PMeOZO-3マクロモノマーの異常な高反応性は均一系では考えられないことであり、ミセル形成によるものであることが支持される。

マクロモノマーの反応性が、相当する低分子モノマーより増大する例は極めて少ないが、例えばポリオキシエチレン鎖を有する両親媒性マクロモノマーの $CDCl_3$ 中におけるスチレンとの共重合<sup>20)</sup>の場合にそのような例が見出され、マクロモノマーが何らかの凝集体を形成して

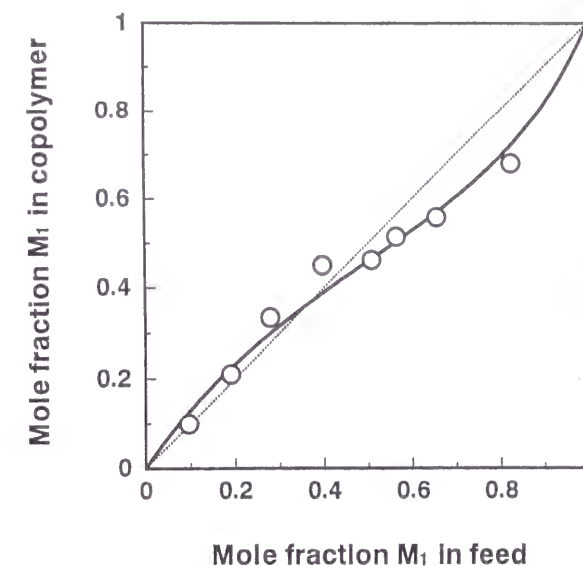


Figure 4. Monomer feed vs. copolymer composition plots and calculated curve for copolymerization of VB-PMeOZO-3 with MMA in  $CD_3CN$  ( $r_1=0.41$ ,  $r_2=0.66$ ).



いるためであろうと説明されている。また Percec らは、MMA ( $M_1$ ) と ビニルベンジル末端 ポリ (2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド) ( $M_2$ ) のラジカル共重合 (トルエン中) において、幹ポリマーラジカル ( $M_1\cdot$ ) に対するマクロモノマーの反応性が、ミセル形成を原因とする濃縮効果により増大する場合のあることを報告している<sup>21)</sup>。

PMeOZOマクロモノマーの見かけの反応性は、PMeOZO鎖長が長くなるに従って低下しているが、この原因として、ビニルベンジル基の化学反応性の変化は考えられず、最も大きな原因は、活性末端周辺のセグメント密度の増大による立体障害と、重合系の粘性の増大によるものと思われる。セグメント密度の増大とマクロモノマーそのものの鎖長の増大により、生長鎖の活性末端とマクロモノマーの重合基の相互侵入即ちセグメント拡散は、立体的により大きく規制を受けることになる。また、生成グラフト共重合体のグラフト鎖長が増すことにより重合系の粘性が増大すると、セグメント拡散と並進拡散は抑制される。ポリ (2-エチル-2-オキサゾリン) (PEtOZO) とポリ (メタクリル酸メチル) (PMMA) は非相溶であり<sup>22)</sup>、PMeOZOの場合も同様と思われる。従って、共重合においてMMA連鎖の鎖長が長くなれば、MMA末端生長ラジカルとマクロモノマーとの非相溶性の影響が出てきて、マクロモノマーの鎖長が長くなるほど反応性は低下するであろう。しかし本共重合は、一般に多く行われるようなコモノマー大過剰系ではなく、MMA連鎖はそれほど長くはならないため、この効果は考えなくて良い。

PROZOマクロモノマーの共重合に関して、メタクリレートまたはアクリレート末端マクロモノマー ( $R=Me, Bu$ ) とStまたはMMAとの共重合を、コモノマー大過剰系で、コポリマー収率 68~99%となるような高反応率まで行い、ほぼ仕込み比通りの組成のコポリマーを得たという報告がある<sup>7)</sup>。しかし本研究は、重合初期の反応性を検討したものであると同時に重合基や反応条件も異なり、直ちに比較することは困難である。

つぎにVB-PMeOZOマクロモノマー ( $M_1$ ) とHEMA ( $M_2$ ) との、エタノール中の共重合について述べる (Figure 5 および 6)。  $r_1$  値は  $n=3$  において 1.44 であり、MMAとの共重合の場合の 1.86 よりも少し低い値であるが、 $n=15$  になった場合に 0.26 となり、マクロモノマーの反応性の著しく大きな低下がみられた。  $r_2$  値は  $n$  と共に

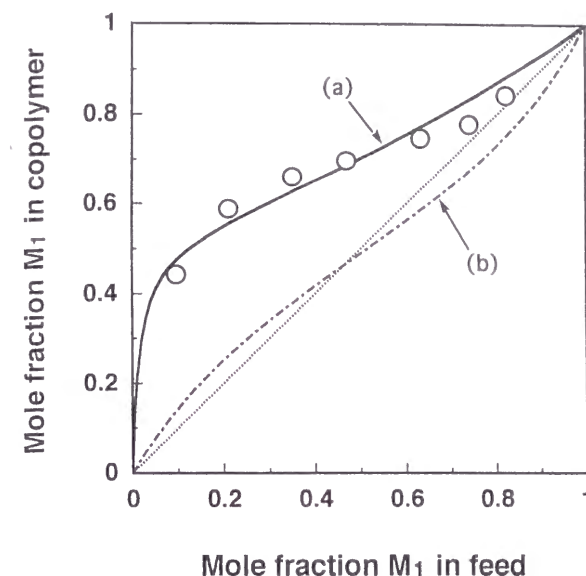


Figure 5. Monomer feed vs. copolymer composition plots for copolymerization of VB-PMeOZO-3 macromonomer with HEMA in EtOH: (a) calculated curve for the copolymerization ( $r_1=1.44$ ,  $r_2=0.03$ ); (b) calculated curve for polymerization of styrene with HEMA ( $r_1=0.53$ ,  $r_2=0.59$ ).

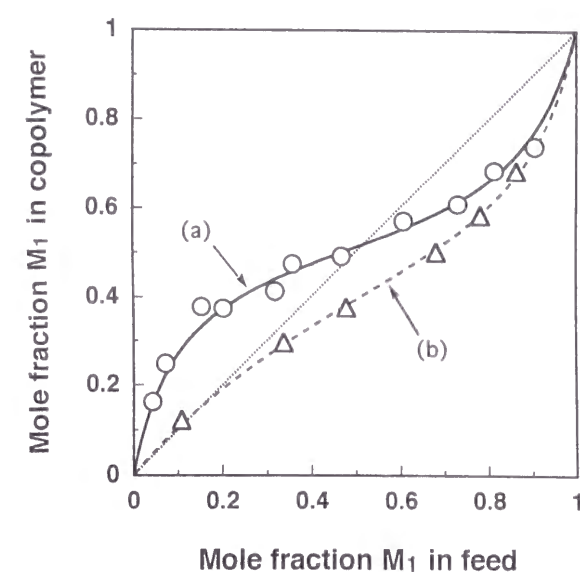


Figure 6. Monomer feed vs. copolymer composition plots for copolymerization of VB-PMeOZO-15 or VB-PMeOZO-28 macromonomer with HEMA in EtOH: (○) plots for VB-PMeOZO-15 and HEMA; (△) plots for VB-PMeOZO-28 and HEMA; (a) calculated curve for VB-PMeOZO-15 and HEMA ( $r_1=0.26$ ,  $r_2=0.20$ ); (b) calculated curve for VB-PMeOZO-28 and HEMA ( $r_1=0.21$ ,  $r_2=0.86$ ).

増加し、 $n=28$  の段階では 0.86 となり、マクロモノマーの反応性が大きく低下する。

従って  $n=28$  の場合は、 $M_1\cdot$  および  $M_2\cdot$  いずれに対してもVB-PMeOZOマクロモノマーの相対的反応性は、HEMAに対するスチレンの反応性と比べてもかなり低下していることになる。

HEMAから見た場合は、 $n=3$  の場合の  $r_2$  値を除いては、 $M_1\cdot$  および  $M_2\cdot$  いずれに対する反応性もMMAに比べて高い。このようにHEMAの相対的反応性が高まる原因は、水酸基を有するためにMMAに比べて生長鎖上のグラフト鎖との親和性が強く、ある程度生長末端に到達しやすくなるためと考えられる。  $r_1$  値が  $n=15$  の段階で大きく落ち込むのは、マクロモノマー末端ラジカルに対してマクロモノマーが作用する際の、立体障害の影響が大きく出た

ものであろう。

Nabeshima らは、スチリル末端ポリアミンマクロモノマー ( $M_n=3050$  および  $3750$ ) ( $M_1$ ) と HEMA ( $M_2$ ) とのエタノール中での共重合において、 $r_1=0.16$ 、 $r_2=0.48$  の結果を得ている<sup>9)</sup>。このマクロモノマーは *N*-エチルエチレンイミンのユニットを有し、*N*-アセチルエチレンイミン (アミド構造) ユニットを有する PMeOZO とは対照的な特徴を備えている。今回の  $n=28$  の場合の反応性比は  $r_1=0.21$ 、 $r_2=0.86$  であって、これらを比較すると  $r_1$  値は同程度であり、立体障害の大きい  $M_1^{\cdot}$  への PMeOZO マクロモノマーの作用のしやすさはポリアミンマクロモノマーとほとんど変わらない。HEMA 末端の  $M_2^{\cdot}$  に対する相対的反応性は、ポリアミンマクロモノマーよりも VB-PMeOZO マクロモノマーの方が低くなっているが、これは、コモノマーの HEMA が活性末端周辺の PMeOZO グラフト鎖との親和性が強く、反応サイト周辺に引き寄せられやすい結果であらう。

つぎに VB-PMeOZO マクロモノマー ( $M_1$ ) と DMAA ( $M_2$ ) との共重合について述べる。スチレン ( $M_1$ ) と DMAA ( $M_2$ ) とのエタノール中での共重合 ( $60^\circ\text{C}$ ) の反応性比の文献値は、 $r_1=1.12$ 、 $r_2=0.18$  で<sup>18)</sup>、生長末端が  $M_1$ 、 $M_2$  のいずれでもスチレンの相対的反応性がかなり高い。DMAA は極性で非プロトン性のモノマーであり、その点で PMeOZO 鎖と類似している。このようなコモノマーが、PMeOZO マクロモノマーとの共重合でどのような挙動を示すか興味を持たれた。

まず  $M_1^{\cdot}$  に対する反応性をみると、マクロモノマーの  $n$  が 3 および 15 の場合の  $r_1$  値はそれぞれ 5.80 および 4.56 で、スチレン ( $M_1$ ) -DMAA ( $M_2$ ) の共重合の  $r_1$  値 (1.12) に比べて著しく大きく、マクロモノマーの鎖長がこの程度では、DMAA に対する相対的反応性はスチレンよりもかなり高いと言える (Figure 7 および 8)。コモノマー側から見た場合、 $M_1^{\cdot}$  に対する DMAA の相対的反応性は HEMA の場合よりは勿論 MMA よりも低下し、非プロトン性であっても DMAA は PMeOZO 鎖に対して、特別大きな親和力を持た

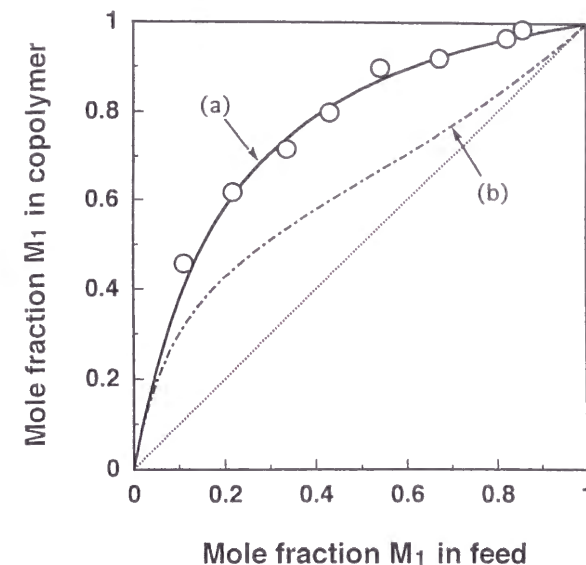


Figure 7. Monomer feed vs. copolymer composition plots for copolymerization of VB-PMeOZO-3 macromonomer with DMAA in EtOH: (a) calculated curve for the copolymerization ( $r_1=5.80$ ,  $r_2=0.19$ ); (b) calculated curve for polymerization of styrene with DMAA ( $r_1=1.12$ ,  $r_2=0.18$ ).

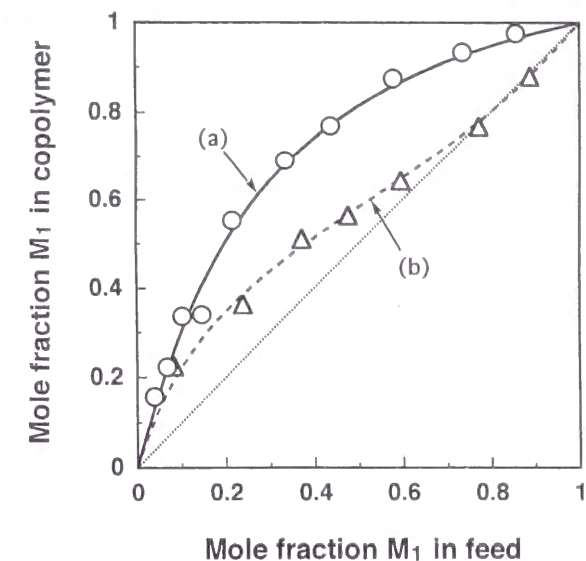


Figure 8. Monomer feed vs. copolymer composition plots for copolymerization of VB-PMeOZO-15 or VB-PMeOZO-28 macromonomer with DMAA in EtOH: (○) plots for VB-PMeOZO-15 and DMAA; (△) plots for VB-PMeOZO-28 and DMAA; (a) calculated curve for VB-PMeOZO-15 and DMAA ( $r_1=4.56$ ,  $r_2=0.28$ ); (b) calculated curve for VB-PMeOZO-28 and DMAA ( $r_1=0.84$ ,  $r_2=0.32$ ).

ないように認められる。 $n=28$  になると  $r_1=0.84$  となり、マクロモノマーの反応性に大きな低下がみられた。マクロモノマーの相互侵入に対する障害が大きくなって初めて、低分子モノマーとしての DMAA の特徴が出てきたと言える。

$r_2$  値によると、 $M_2^{\cdot}$  に対する MMA、HEMA の相対的反応性は、スチレンとの共重合の場合に比べて低下している場合が多かったが、DMAA の反応性はスチレンとの共重合の場合に比べて、ある程度高くなっているのが特徴と言える。これは、 $M_2^{\cdot}$  に対して DMAA が作用しやすいからなのか、またはマクロモノマーが作用しにくいからなのか、詳細は明らかでない。

以上のように、親水性の PMeOZO マクロモノマーが、特に短鎖長の場合にエタノール中で特異的に高反応性を示し、これはマクロモノマーの濃縮効果によると説明した。Harwood



は、低分子モノマー同士の共重合において一方が極性モノマーの場合生長ラジカル中の極性モノマー由来のユニットと極性モノマーとの強い凝集力によって、生長ラジカル周囲における極性モノマーの濃度がその他の部分に比べて増大し、その結果極性モノマーの反応性が見かけ上高まる現象を見出し、「ブートストラップ効果」と名づけた<sup>23)</sup>。本研究のVB-PMeOZOマクロモノマーの共重合も、ミセル形成によってマクロモノマーの反応性が高まっていると思われることから、Harwoodの場合と同様の現象が起こっているように考えられる。特にHarwoodの、メタクリル酸-スチレンのCCl<sub>4</sub>中における共重合のコポリマー組成-仕込み組成のプロットは、本研究のVB-PMeOZO-3マクロモノマーとMMAおよびHEMAとの共重合のものと相当の類似性が認められる。従って、これらについての反応性比から求めた末端モデルによる計算曲線が、コポリマー組成-仕込み組成のプロットと一致しないのは、生長ラジカル周辺のモノマー濃度が仕込み濃度とは異なるためであると説明出来る。VB-PMeOZOマクロモノマーの鎖長が長くなった場合は、生長末端に対するマクロモノマーの侵入を阻害する効果が働いてくるため、計算曲線が見かけ上プロットと一致していると理解すべきであろう。

つぎにVB-PBuOZO-15のマクロモノマーとMMAとの、1-ヘキサノール中での共重合の結果について述べる。エタノールには、このマクロモノマーは難溶であった。得られた反応性比は  $r_1 = 0.39$ 、 $r_2 = 0.53$  であって、マクロモノマーの反応性は生長末端

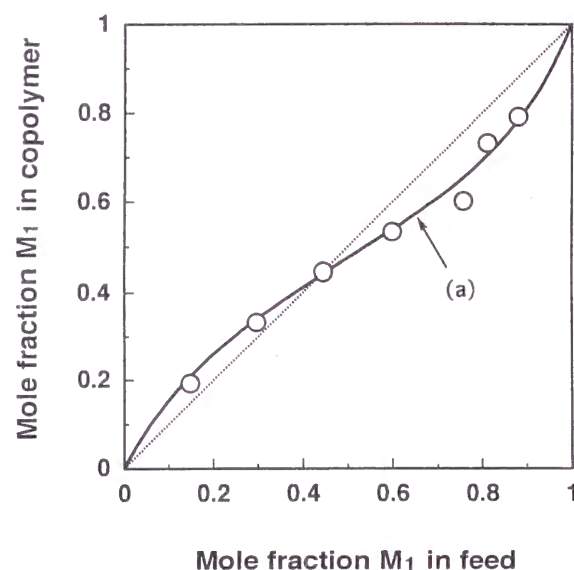


Figure 9. Monomer feed vs. copolymer composition plots and calculated curve for copolymerization of VB-PBuOZO-15 with MMA ( $r_1 = 0.39$ ,  $r_2 = 0.53$ ).

がM<sub>1</sub>、M<sub>2</sub>のいずれに対しても、VB-PMeOZO-15よりは勿論VB-

PMeOZO-31よりも低下している (Figure 9)。St-MMAの共重合における、Stの反応性より低い。これは、疎水性であるPBuOZO鎖をもつこのマクロモノマーが、1-ヘキサノール中で生長末端周辺に濃縮されるような特別な効果はないこと、および分岐性マクロモノマーから生ずる高いセグメント密度の生長末端と、マクロモノマーとの相互侵入の立体障害が大きくなることなどによると考えられる。

## 5.5 結 論

非プロトン性の特徴をもつVB-PROZOマクロモノマーの共重合反応性について検討した。先ずVB-PMeOZO-n (M<sub>1</sub>)とMMA, HEMA, およびDMAA (M<sub>2</sub>)とのラジカル共重合をエタノール中で行い、末端モデルにより反応性比  $r_1$  と  $r_2$  を求めた。その結果、鎖長の特に短い (n=3) PMeOZOマクロモノマーは、末端が何れのラジカルに対しても、コモノマーおよびスチレンに比べて高い反応性を示した。これは、マクロモノマーが生長鎖中のマクロモノマーユニットとの間で、疎水基同士の凝集によるミセルを形成し、その周辺に濃縮されるためと考えられる。

マクロモノマーは鎖長の増大と共に反応性が低下するが、これは、濃縮効果は存在していても、マクロモノマーの侵入に対する立体障害と重合系の粘性が増すためであろう。

PMeOZOマクロモノマーは、疎水性のMMAに対してはnが31になってもスチレンよりも高い反応性を示すが、プロトン供与性のHEMAに対してはnの増加による反応性の低下が著しく、これはHEMAがグラフト鎖のPMeOZOとの親和性により、ラジカルサイトに到達しやすくなるためと思われる。

非プロトン性のDMAAは、PMeOZOマクロモノマーに対する反応性は比較的 low、生長ラジカル中のグラフト鎖との特に強い相互作用は認められなかった。

1-ヘキサノール中におけるVB-PBuOZO-15とMMAとの共重合においては、マクロモノマーの反応性はVB-PMeOZO-15に比べてかなり低下し、特にマクロモノマーの反応性が高まるような効果は見られなかった。

## 5.6 文 献

- 1) S. Kobayashi, *Prog. Polym. Sci.*, **15**, 751 (1990).
- 2) (a) 小林四郎、C. Merlesdorf、田辺隆喜、松尾康司、三枝武夫、 高分子学会予稿集, **35**, 248 (1986). (b) R. C. Schulz, and E. Schwarzenbach, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **13/14**, 495 (1988).
- 3) S. Kobayashi, E. Masuda, S. Shoda, and Y. Shimano, *Macromolecules*, **22**, 2878 (1989).
- 4) H. Uyama and S. Kobayashi, *Macromolecules*, **24**, 614 (1991).
- 5) 嶋野 安雄、佐藤 久美子、小林 四郎、高分子学会予稿集, **41**, 1947 (1992).
- 6) S. Kobayashi, H. Uyama, S. W. Lee, and Y. Matsumoto, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **31**, 3133 (1993).
- 7) S. Shoda, E. Masuda, M. Furukawa, and S. Kobayashi, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **30**, 1489 (1992).
- 8) (a) G. O. Schulz and R. J. Milkovich, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 1633 (1984). (b) Y. Tsukahara, M. Tanaka, and Y. Yamashita, *Polym. J.*, **19**, 1121 (1987). (c) K. Ito, N. Usami, and Y. Yamashita, *Macromolecules*, **13**, 216 (1980). (d) R. Asami and M. Takaki, *Makromol. Chem., Suppl.*, **12**, 163 (1985).
- 9) (a) K. Ito, H. Tsuchida, A. Hayashi, T. Kitano, E. Yamada, and T. Matsumoto, *Polym. J.*, **17**, 827 (1985). (b) M. Niwa, M. Akahori, and S. Nishigawa, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A24**, 1423 (1987). (c) M. Akashi, I. Kirihira, and N. Miyauchi, *Angew. Makromol. Chem.*, **132**, 81 (1985). (d) C. G. Cameron and M. S. Chisholm, *Polymer*, **26**, 437 (1985). (e) K. Mühlbach, V. Percec, and J. H. Wang, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **25**, 2605 (1987). (f) Y. Nabeshima and T. Tsuruta, *Makromol. Chem.*, **190**, 1635 (1989).
- 10) (a) J. R. Cho and H. Morawetz, *Macromolecules*, **6**, 628 (1973). (b)

- H. Morawetz, J. R. Cho, and P. J. Gans, *Macromolecules*, **6**, 625 (1973).
- 11) (a) W. Radke and A. H. E. Müller, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **4/55**, 583 (1992). (b) M. F. Farona and J. P. Kennedy, *Polym. Bull.*, **11**, 359 (1984).
- 12) M. Niwa and N. Hayashi, *Macromolecules*, **21**, 1193 (1988).
- 13) H. Witte and W. Seeliger, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1974**, 996.
- 14) 三宅 隆、谷本重夫、有機合成化学協会誌, **31**, 1050 (1973).
- 15) G. F. Meijs and E. Rizzardo, *JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C30**, 305 (1990).
- 16) H. Fujihara, K. Yamazaki, Y. Matsubara, M. Yoshihara, and T. Maeshima, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A13**, 1081 (1979).
- 17) J. Lebduska, J. Snuparek, and K. Kaspar, *Chem. Prum.*, **36**, 472 (1986).
- 18) H. Fujihara, M. Yoshihara, and T. Maeshima, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A14**, 867 (1980).
- 19) Y. Shimano, K. Sato, and S. Kobayashi, *J. Polym. Sci.* 投稿中
- 20) M. Niwa and N. Higashi, *Macromolecules*, **21**, 1193 (1988).
- 21) V. Percec and J. H. Wang, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **28**, 1059 (1990).
- 22) H. Keskkula and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 1189 (1986).
- 23) H. J. Harwood, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **10/11**, 331 (1987).

### 6.1 要 旨

メタクリラート基を末端に有するポリ（2-アルキル-2-オキサゾリン）マクロモノマー（MA-PROZO- $n$ ； $n$ （オキサゾリンの重合度）= 3, 14, 34；R = Me, Bu）の官能基移動重合（GTP）の反応性を検討した。

R = Buの場合、開始剤としてシリルケテンアセタール（SKA）、触媒は主としてテトラブチルアンモニウムフルオリドを用い、テトラヒドロフラン中、50℃、24℃、-27℃で重合を検討したところ、24℃以上でポリマーが生成し、 $M_n$ は最高 37600であった。

重合速度は、 $n$ の大きい場合の方が遅くなり、これはラジカル重合とは逆の傾向である。温度は50℃の方が速度が早い。触媒としてトリス(ジメチルアミノ)スルホニウム塩も検討したが、ほとんどポリマーは得られなかった。R = Meの場合、開始剤としてSKA、触媒としてフッ化水素カリウム、溶媒は主としてCD<sub>3</sub>CNを用いて24℃で行い、 $M_n$ の最高値

14400のポリマーを得た。重合速度は概してR = Meの方がR = Buの場合より速い。

$n > 14$ の場合のポリマクロモノマーの $M_w/M_n$ は、1.08～1.12程度であった。R = Buの場合の重合生成溶液に、*p*-ビスプロモメチルベンゼンおよびリビングPBuOZOをそれぞれ作用させると、前者では鎖延長ポリマー、後者ではブロック共重合体が生成した。

### 6.2 緒 言

2-アルキル-2-オキサゾリン（ROZO）の開環異性化重合により生成するリビングのポリ（2-アルキル-2-オキサゾリン）（PROZO）（**1**）<sup>1)</sup>にメタクリラートアニオンを作用させると、活性末端（2-オキサゾリニウム塩）が停止されると共にエステル結合が生成し、メタクリラート基を末端に有するPROZOのマクロモノマー（**2**）が生成する<sup>2)</sup>。また、**1**の活性末端を加水分解して得られるアルコールをメタクリロイルクロリドでアシル化しても**2**が得られる。**2**とメタクリル酸メチル（MMA）およびスチレン（St）との共重合

により両親媒性ポリマーが合成されているが<sup>3)</sup>、著者らは有機溶媒および水中における**1**のラジカル単独重合の反応性を検討し、アルキル基の影響を強く受けること、反応速度はPROZO鎖が長くなるほど増大すると共に、水中においては著しく速くなることなどを見出した<sup>4)</sup>。

Websterらは、メタクリル酸メチル等の低分子モノマーを、開始剤としてシリルケテンアセタール（SKA）、触媒としてフッ素アニオン等を用いて重合させて、条件によってはリビング重合になることを見出し、この重合反応をGroup Transfer Polymerization (GTP) と命名した<sup>5)</sup>。マクロモノマーのGTPの例は極めて少ないが、Asamiらはメタクリラート末端ポリスチレンマクロモノマーにSKAとトリス(ジメチルアミノ)スルホニウムジフルオロトリメチルシリケート（TASF）を作用させ、リビング重合の起こることを見出した<sup>6)</sup>。

PROZOは、*N*-アシルエチレンイミンユニットの連鎖より成るポリマーであるが、ジメチルアセトアミドのような非プロトン溶媒の高分子同族体であって、アルキル基がメチル基およびエチル基の場合には強い親水性、ブチル基以上の炭素数の場合は疎水性となる。このようなPROZO鎖を有するマクロモノマーのイオンの重合反応についてはほとんど検討されていないが、生成ポリマーはラジカル重合によるものとはかなり異なる特性と機能性を持つことが予想される。例えば、もしリビング重合になるとすれば単分散型ポリマーが生成し、その活性末端を利用して新しい高分子材料を合成出来るであろう。

本研究では、メタクリラート末端PROZOMマクロモノマー（MA-PROZO- $n$ ； $n$ は重合度；R = Me, Bu）のGTPを行い、重合のリビング性、および活性末端を利用したブロック共重合体の合成、鎖延長等について検討する。

### 6.3 実 験

#### 6.3.1 原料および試薬

テトラヒドロフラン（THF）、Et<sub>2</sub>Oは金属ナトリウムより蒸留して使用した。CH<sub>3</sub>CNはP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の存在下加熱還流後蒸留して使用、CHCl<sub>3</sub>、石油エーテル、ベンゼン、ヘキサン、メタノールは市販品をモレキュラーシーブで乾燥後蒸留して使用した。ジメチ



ルホルムアミド (DMF) は  $\text{CaH}_2$  より蒸留した。2-メチル-2-オキサゾリン

(MeOZO)、メチルトシラート (MeOTs)、メタクリロイルクロリド、 $\text{Et}_3\text{N}$ 、*p*-ビスプロモメチルベンゼン (BMB)、およびメタクリル酸は市販品を乾燥して蒸留した。2-ブチル-2-オキサゾリン (BuOZO) <sup>7)</sup>、ポリ(2-アルキル-2-オキサゾリン) マクロモノマー (MA-PROZO-*n*) <sup>2)</sup>、および 1-メトキシ-1-(トリメチルシロキシ)-2-メチル-1-プロペン (SKA) <sup>8)</sup> は文献の方法により合成して用いた。*n*-ブチルリチウムは市販の 1.5 M ヘキサン溶液を用いた。1,1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジルは石油エーテルから再結晶した。 $\text{CDCl}_3$  と  $\text{CD}_3\text{CN}$  は市販品をモレキュラーシーブで乾燥して使用した。フッ化水素カリウム ( $\text{KHF}_2$ ) は市販品を 150℃ で真空乾燥した。テトラ *n*-ブチルアンモニウムフルオリド (TBAF) は市販品をそのまま用いた。

### 6.3.2 MA-PROZO マクロモノマーの GTP

#### (a) MA-PBuOZO マクロモノマーの GTP

典型的例をつぎに示す。

##### (1) ポリマクロモノマーの合成と分離 (Entry 5)

THF 4 mL、SKA の 0.96% THF 溶液 (0.083 g,  $4.6 \times 10^{-3}$  mmol) と TBAF の  $6.55 \times 10^{-3}$  % THF 溶液 (0.022 g,  $4.4 \times 10^{-6}$  mmol) の混合物に、MA-PBuOZO-3 の 6.99% THF 溶液 (3.000 g, 0.200 mmol) を滴下して生成する溶液を 50℃ で 175 h 加熱した。溶液を乾固して残渣を  $\text{CHCl}_3$  に溶解し、溶液を大量のヘキサンに加えて生成する沈殿を乾燥して固形物 0.20 g を得た。GPC 測定によると、マクロモノマーの反応率は 78%、ポリマクロモノマーの  $M_n$  は 23000 ( $DP_n = 46.5$ )、 $M_w/M_n$  は 1.25 であった。 $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta = 4.20$  (t,  $\text{OCH}_2\text{-C-N}$ ) , 3.58 (s,  $\text{CH}_3\text{OC=O}$ ) , 3.36 (br,  $\text{NCH}_2$ ) , 3.0 (br,  $\text{NCH}_3$ ) , 2.0~2.5 (br,  $\text{CH}_2\text{C=O}$ ) , 1.0~1.7 (br,  $\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{C}$ ) , 0.93 (br,  $\text{CH}_3\text{C}$ ) 。

##### (2) マクロモノマーの反応率 (Entry 1)

THF 6 mL、SKA の 0.96% THF 溶液 (0.802 g,  $4.42 \times 10^{-2}$  mmol) と TBAF の  $6.55 \times 10^{-3}$  % THF 溶液 (0.169 g,  $4.22 \times 10^{-5}$  mmol) の混合物に、MA-PBuOZO-3 の 6.99% THF 溶液 (3.242 g, 0.447 mmol) を滴下して生成する溶液を 7 等分する。それぞれ 24℃ で所定時間反応させた後、溶液を乾固した残渣の GPC を  $\text{CHCl}_3$  中で測定する。GPC における、ポリマクロモノマーピークの面積を  $s_p$ 、未反応マクロモノマーピークの面積を  $s_m$  とし、マクロモノマーの反応率  $p$  を次式により算出した。

$$p = \frac{s_p}{s_p + s_m}$$

#### (b) MA-PMeOZO マクロモノマーの GTP

典型的例をつぎに示す。

##### (1) ポリマクロモノマーの合成と分離 (Entry 12)

MA-PMeOZO-14 (0.132 g, 0.106 mmol)、SKA の 0.74%  $\text{CH}_3\text{CN}$  溶液 (0.225 g,  $9.7 \times 10^{-3}$  mmol)、 $\text{KHF}_2$  (0.07 mg,  $9.2 \times 10^{-4}$  mmol)、 $\text{CH}_3\text{CN}$  (11.6 mL) を混合した溶液を 50℃ で 235 h 加熱した。重合溶液をエチルエーテルに加えて生成する沈殿を  $\text{CH}_3\text{CN}$  に溶解し、溶液を濾過した後  $\text{Et}_2\text{O}$  に加えて生成する沈殿を乾燥して固形物 0.13 g を得た。GPC 測定によると、マクロモノマーの反応率は 94%、ポリマクロモノマーの  $M_n$  は 14400 ( $DP_n = 11.4$ )、 $M_w/M_n$  は 1.12 であった。 $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) :  $\delta = 4.22$  (t,  $\text{OCH}_2\text{-C-N}$ ) , 3.57 (s,  $\text{CH}_3\text{OC=O}$ ) , 3.38 (br,  $\text{NCH}_2$ ) , 2.96 (br,  $\text{NCH}_3$ ) , 2.0 (br,  $\text{CH}_3\text{C=O}$ ) 。

##### (2) マクロモノマーの反応率 (Entry 11)

NMR試料管中でMA-PMeOZO-14 (25 mg,  $2.01 \times 10^{-2}$  mmol)、SKAの0.35% CD<sub>3</sub>CN溶液(0.094 g,  $1.91 \times 10^{-3}$  mmol)、KHF<sub>2</sub>(14 mg,  $1.80 \times 10^{-4}$  mmol)、CD<sub>3</sub>CN(0.4 mL)を混合した溶液を、封管後24℃で所定時放置した後、-78℃に冷却して反応を停止させ、<sup>1</sup>H NMRにおけるδ 5.04 および 5.59 (CH<sub>2</sub>=C, メタクリル基)のシグナルとδ 4.24 (t, OCH<sub>2</sub>)のシグナルの面積比の減少率よりマクロモノマーの反応率を求めた。

### 6.3.3 リビングポリ(マクロモノマー)の反応

#### (a) p-ビス(プロモメチル)ベンゼン(BMB)による停止反応

THF(6 mL)、SKAの0.96% THF溶液(0.878 g,  $4.85 \times 10^{-2}$  mmol)、TBAFの6.55×10<sup>-3</sup>% THF溶液(0.191 g,  $4.7 \times 10^{-5}$  mmol)の混合物に、MA-PBuOZO-3の6.99% THF溶液(3.892 g, 0.54 mmol)を滴下し、50℃で48 h加熱した。生成溶液のうち1.9 mLを採取して乾固しGPC測定を行うと、MA-PBuOZO-3の反応率は76%、ポリマクロモノマーの $M_n$ は2900 ( $DP_n = 5.9$ )であった。残りの溶液に-78℃でTASF 14.2 mg ( $5.14 \times 10^{-2}$  mmol)とBMB 5.4 mg ( $2.05 \times 10^{-2}$  mmol)を加え、24 hかきまぜた。溶液を乾固した残渣をCHCl<sub>3</sub>に溶解し、溶液を大量のヘキサンに加えて生成する沈殿を乾燥して固形物0.22 gを得た。GPC測定によると、ポリマクロモノマーの反応率は94%、生成物の $M_n$ は8800であった。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.1~7.3 (m, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 4.50 (s, CH<sub>2</sub>φ), 4.17 (t, OCH<sub>2</sub>-C-N), 3.60 (s, CH<sub>3</sub>OC=O), 3.40 (br, NCH<sub>2</sub>), 3.0 (br, NCH<sub>3</sub>), 2.0~2.5 (br, CH<sub>2</sub>C=O), 1.0~1.7 (br, CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C), 0.95 (br, CH<sub>3</sub>C)。

#### (b) リビングポリ(マクロモノマー)とリビングPBuOZO(n=13)との反応

THF(3 mL)、SKAの0.96% THF溶液(0.424 g,  $2.34 \times 10^{-2}$  mmol)、TBAFの6.55×10<sup>-3</sup>% THF溶液(0.096 g,  $2.4 \times 10^{-5}$  mmol)の混合物に、MA-PBuOZO-3の6.99% THF溶液(2.969 g, 0.41 mmol)を滴下し、50℃で48 h加熱した。生成溶液のうち1.2 mLを採取して乾固しGPC測定を行うと、MA-PBuOZO-3の反応率は80%、ポリマクロモノマーの $M_n$ は9200 ( $DP_n = 18.2$ )であった。別に、MeOTs(3.8 mg,  $2.04 \times 10^{-2}$  mmol)、BuOZO(34.1 mg, 0.27 mmol, [BuOZO]<sub>0</sub>/[MeOTs]<sub>0</sub> = 13.1)、CH<sub>3</sub>CN(0.3 mL)の混合物を80℃で24 h加熱してリビングPBuOZOの溶液を得た。MA-PBuOZO-3の重合溶液に、-78℃でTASF(6.59 mg,  $2.39 \times 10^{-2}$  mmol)とPBuOZOの重合溶液を加え24 hかきまぜた。生成溶液を乾固して得られる固形分をCHCl<sub>3</sub>に溶解し、溶液を大量のヘキサンに加えて生成する沈殿を乾燥して固形物0.18 gを得た。GPC測定によると、ポリマクロモノマーおよびPBuOZO-13の反応率は共に100%、生成物の $M_n$ は12600であった。<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.14 (t, OCH<sub>2</sub>-C-N), 3.61 (s, CH<sub>3</sub>OC=O), 3.37 (br, NCH<sub>2</sub>), 3.0 (br, NCH<sub>3</sub>)。

### 6.3.4 生成物の分析

<sup>1</sup>H NMRはJEOL FX 60Q型分光計を用いて、IRはJASCO IR-810型分光計を用いて測定した。GPCは、島津LC-10AD型液体クロマトグラフにより検知器としては示差屈折計を用い、R=Buの場合はカラムとしてShodex-803とJASCO Fine Pack Gel-101を連結しCHCl<sub>3</sub>を溶媒として室温で、R=Meの場合はTosoh TSK gel GMH<sub>HR-M</sub>カラム2本を連結してDMFを溶媒として58℃で、流速は何れも0.8 mL/minで測定した。GPCの分子量標準物質としては、分子量既知のPMeOZOを用いた。

## 6.4 結果と考察

### 6.4.1 マクロモノマー

MA-PROZO-*n*の合成法を Scheme 1 に示す。*p*-トルエンスルホン酸メチル (MeOTs) を開始剤としてROZOをカチオン開環重合させると、リビングPROZO (3) が生成する。RがMeの場合は、3の活性末端 (2-オキサゾリニウム塩) を加水分解して生成するアルコール (4) をメタクリロイルクロリドでアシル化してマクロモノマー (MA-PROZO-*n*; 5) を得た。

Scheme 1

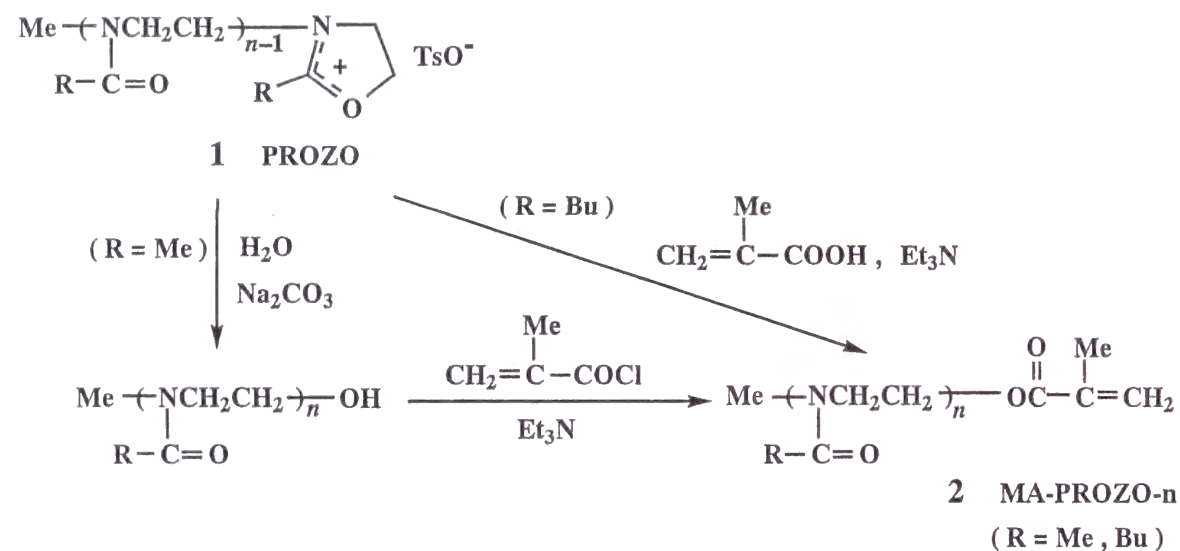


Table 1 に、合成して用いたマクロモノマーを示す。PROZOの重合度 (*n*) はモノマーと開始剤の仕込み比によく一致し、分子量分布は 1.12~1.21 でほぼ単分散である。官能基導入率 (*F*) は 0.99~1.0 と良好である。

Table 1. Vinylbenzyl-Type Macromonomers of Poly(2-alkyl-2-oxazoline)s (PROZO)

Macromonomer	$M_n$		$DP_n^a$	$M_w^b$	$F^c$
	NMR	GPC		$M_n$	
MA-PMeOZO-14	1290	1250	14.0	1.12	1.00
MA-PBuOZO-3	510	490	3.2	1.36	1.00
MA-PBuOZO-14	1920	1840	14.3	1.13	1.00
MA-PBuOZO-34	4390	4020	33.7	1.19	0.99

a) Determined by  $^1\text{H}$  NMR.

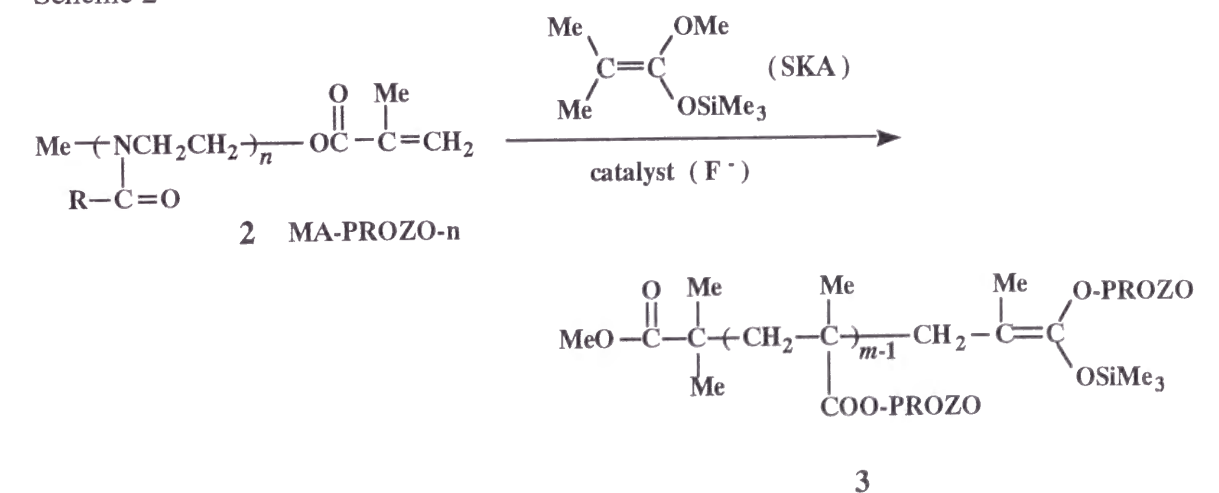
b) Determined by GPC.

c) Functionality; determined by  $^1\text{H}$  NMR.

### 6.4.2 官能基移動重合

マクロモノマーの GTP は、R = Bu の場合は開始剤として 1-メトキシ-1-(トリメチルシロキシ)-2-メチル-1-プロペン (SKA), 触媒としてテトラ-*n*-ブチルアンモニウム (TBAF) を用い、テトラヒドロフラン (THF) 中、50℃、24℃、-27℃ で検討した。マクロモノマー濃度は約 40 mmol/L および約 8~9 mmol/L、

Scheme 2





マクロモノマーと開始剤の仕込み比 ( $[M]_0/[I]_0$ ) は 10 程度および 43.5 で行った。反応後溶液を乾固し、残渣を  $CHCl_3$  に溶解した溶液をヘキサンに加えて、生成ポリマーと未反応マクロモノマーを沈殿させた。触媒として、トリス (ジメチルアミノ) スルホニウム ジフルオロトリメチルシリコナート (TASF) も検討したが、ポリマーの生成は認められなかった。生成ポリマーの分子量およびマクロモノマーの反応率は GPC (溶媒  $CHCl_3$ ) により測定した。この場合、試料単位重量当たりのピーク面積は、マクロモノマーとポリ (マクロモノマー) で差異はないと仮定した。

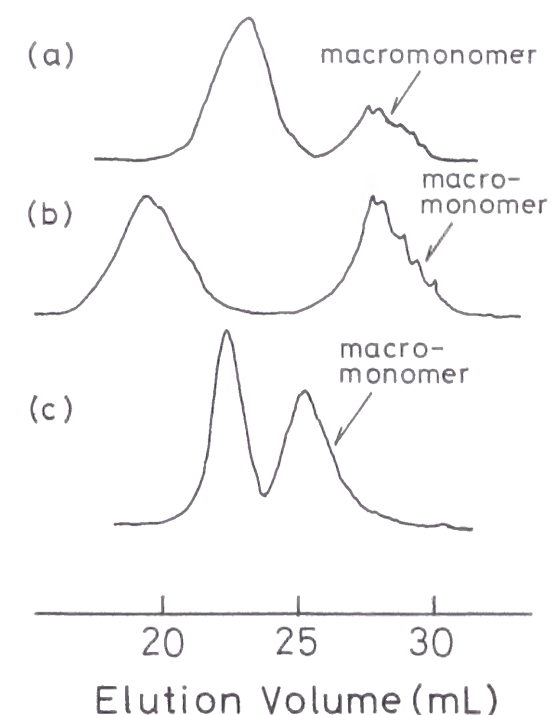
$R=Me$  の場合は、開始剤として SKA、触媒として  $KHF_2$  を用い、主として NMR 試料管中  $CD_3CN$  を溶媒として重合を行った。PMeOZO は THF に難溶なため、これを反応溶媒として用いることは出来ない。温度は  $24^\circ C$ 、マクロモノマー濃度は約  $40\text{ mmol/L}$ 、 $[M]_0/[I]_0$  は約 10 である。マクロモノマーの反応率は  $^1H$  NMR により、 $\delta$  5.04 および 5.59 のメタクリル基の  $CH_2$  プロトンシグナルと、 $\delta$  4.24 の PMeOZO 鎖末端の  $OCH_2$  プロトンシグナルの面積比の減少率より求めた。ポリ (マクロモノマー) の分子量は GPC により測定した。また、MA-PMeOZO からのポリマーは  $CHCl_3$  に難溶なため、GPC 溶媒として DMF を用いた。

重合生成物の GPC の例を Figure 1 に示す。何れも  $R=Bu$  で反応温度  $50^\circ C$  の場合の結果であるが、 $n=3$  で  $[M]_0/[I]_0$  が 10.1 および 43.5 の場合の 24 h 後の結果を比較すると、後者の方の分子量の大きいのは明らかであるが、マクロモノマーの反応率は前者で 75.6 % 後者で 55.4 % であって、 $[M]_0/[I]_0$  が増すと重合速度が低下することを示している。これは、後者の場合の方が生成ポリマーの分子量が増大して重合系の粘性が増す度合いが大きく、生長ポリマーとマクロモノマーの並進拡散とセグメント拡散が抑制され、生長反応性が低下するためと思われる。 $n=14$  の場合 (重合時間 48 h)、 $n=3$  の同程度の仕込み比の場合と比較すると、ポリマクロモノマーが相対的に高分子量であることが認められる。

グループ移動重合における各種条件の影響を検討した結果を Table II に示す。 $R=Bu$  の場

合、触媒として TBAF を用いて重合反応を検討すると、 $-27^\circ C$  ではポリマーの生成は認められなかった。 $24$  および  $50^\circ C$  で生成したポリマーの重合度は全般的に仕込み比 ( $[M]_0/[I]_0$ ) とほぼ近い値であって、重合度は制御されておりリビング重合であることを支持している。重合温度が上昇すると重合速度が速くなり、反応率も高くなるが、重合度の制御はある程度弱くなり分子量分布も広がる。反応率は時間と共に上昇するが、マクロモノマー濃度が  $40\text{ mmol/L}$  程度の場合には最高 85 % までしか達しない。マクロモノマー鎖長が長くなるほどこの値は低下し、濃度  $40\text{ mmol/L}$  程度で  $n$  が 34 の場合にはポリマーの生成は認められなかった。使用したマクロモノマーはかなり短鎖長であるが、生長末端周辺のセグメント密度

と重合系の粘性が反応率と共に増加し、前述したような拡散因子の影響が増して生長反応が阻害されるためであって、マクロモノマー鎖長が長くなるほどその程度が大になるものと考えられる。マクロモノマー濃度が  $9\text{ mmol/L}$  前後に低下するとそれぞれの反応率が増加するが、これは粘性の低下によるものであろう。鎖長  $n$  が 14 および 34 の場合、生成ポリマーの分子量分布は極めて低く、この事実もリビング重合を支持している。 $n=3$  の場合に分子量分布



**Figure 1.** GPC curves of GTP products.  
(a) Entry 2:  $[MA-PBuOZO-3]_0/[SKA]_0 = 10.1$ ;  $50^\circ C$ ; 24 h. (conversion = 75.6 %)  
(b) Entry 5:  $[MA-PBuOZO-3]_0/[SKA]_0 = 43.5$ ;  $50^\circ C$ ; 24 h. (conversion = 55.4 %)  
(c) Entry 8:  $[MA-PBuOZO-14]_0/[SKA]_0 = 9.8$ ;  $50^\circ C$ ; 48 h. (conversion = 39.2 %)

Table II. Group Transfer Polymerization of MA-PROZO Macromonomers<sup>a</sup>

Entry	MA-PROZO-n			[M] <sub>0</sub> <sup>b</sup>		Temp. (°C)	Time (h)	Conver- <sup>d</sup> sion (%)		$M_w^d$	
	R	n	mmol/L	[I] <sub>0</sub>	Cat. <sup>c</sup>					$M_n^d$	$M_n^e$
1	Bu	3	40.82	10.1	TBAF	24	196	85	4730	9.3	1.41
2	Bu	3	40.82	10.1	TBAF	50	162	83	5860	11.6	1.88
3	Bu	3	8.75	10.7	TBAF	24	246	95	5760	11.4	1.28
4	Bu	3	40.82	10.1	TBAF	-27	154	0	-	-	-
5	Bu	3	40.82	43.5	TBAF	50	175	78	23000	46.5	1.25
6	Bu	3	8.75	40.1	TBAF	50	262	89	22100	44.7	1.23
7	Bu	14	41.50	9.8	TBAF	24	180	51	12300	5.8	1.09
8	Bu	14	41.50	9.8	TBAF	50	192	49	12100	6.3	1.11
9	Bu	14	8.51	10.2	TBAF	50	268	90	18200	9.8	1.10
10	Bu	34	9.34	9.8	TBAF	50	270	81	37600	9.3	1.08
11	Me	14	40.14	10.5	KHF <sub>2</sub>	24	162	57	7050	5.5	1.10
12	Me	14	8.95	10.9	KHF <sub>2</sub>	24	235	94	14400	11.4	1.12

a) Solvent: THF(R = Bu), CH<sub>3</sub>CN(R = Me, Entry 12), and CD<sub>3</sub>CN(R = Me, Entry 11).

b) M, macromonomer; I, initiator.

c) Cat.: catalyst; [I]<sub>0</sub>/[Cat]<sub>0</sub> = 1047 (for TBAF) and 10.6 (for KHF<sub>2</sub>).

d) Determined by GPC.

e) Determined by <sup>1</sup>H NMR.

の広いのは、マクロモノマーの分布の広さが影響しているものであろう。

R = Me の場合は重アセトニトリル中の反応であるが、触媒として TASF および TBAF を用いるとポリマーは得られなかった。n = 14 の場合の結果を、MA-PBuOZO-14 の同程度の仕込み比の場合と比較するとある程度高い反応率を与えた。

マクロモノマーの反応率の経時変化を求めた結果を Figure 2 に示す。マクロモノマー濃度は 40 mmol/L 程度であり、R = Bu では n は 3 と 14、温度は 24 および 50 °C、R = Me では n = 14 (24 °C) について検討した。結果としては、アルキル基の種類、鎖長 n、および反応温度の違いが反応性に大きな影響を及ぼすことが認められた。

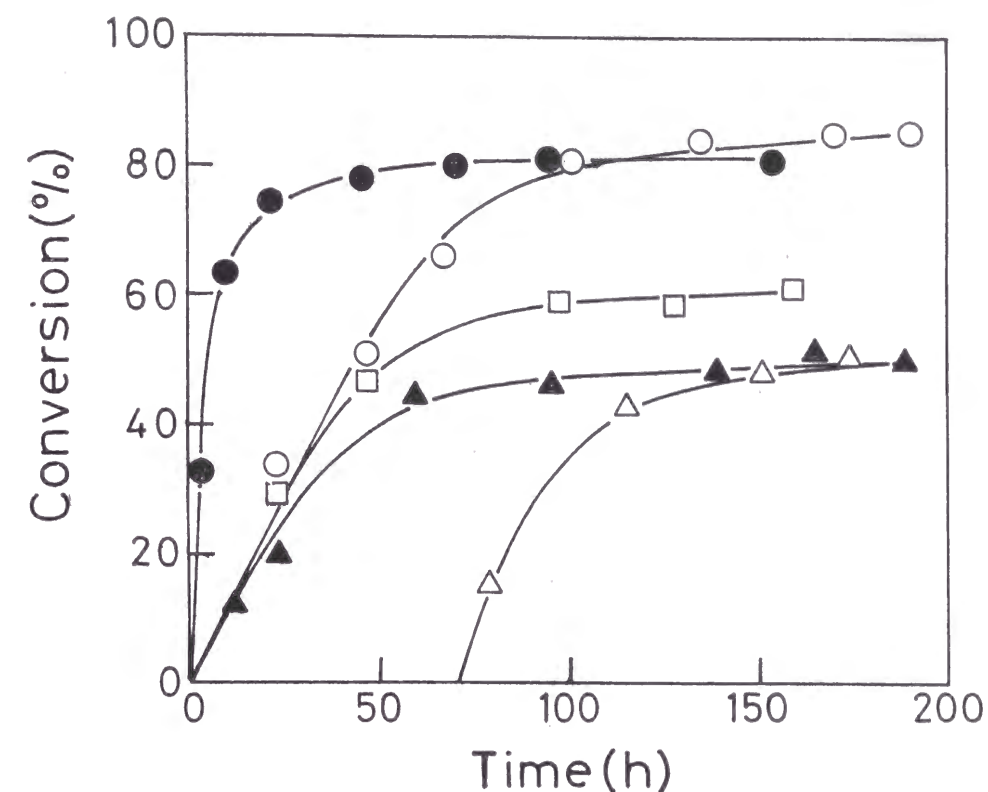


Figure 2. Time versus conversion plots in GTP of MA-PBuOZO-3 at 24 °C (Entry 1) (○), MA-PBuOZO-3 at 50 °C (Entry 2) (●), MA-PBuOZO-14 at 24 °C (Entry 7) (△), MA-PBuOZO-14 at 50 °C (Entry 8) (▲), and MA-PMeOZO-14 at 24 °C (Entry 11) (□).

R = Bu の場合、n の大きい方が速度は遅くなる。PROZO マクロモノマーのラジカル単独重合では n が大きくなると共に速度も速くなり、これは生長末端周辺のセグメント密度の増大によって 2 分子停止の反応性が低下するためと結論した<sup>4)</sup>。今回の場合にそれと逆傾向になるのは、生長末端周辺のセグメント密度とマクロモノマー鎖長の増大により生長反応が立体的に阻害される効果が主に現れているためと思われる。これは、本重合反応がラジカル重合ではないことを意味することになる。Entry 2 の場合に、1,1-ジフェニル-2-ピクリルヒド ラジル (DPPH) を存在させて重合を試みると、存在させない場合と全く同様に反応は進行した。反応温度は 24 °C より 50 °C の場合の方がとくに初速度が速い。Asami らはメタクリレート末端ポリスチレンマクロモノマーの場合に、-78 °C で最も高い反応率を得ている

が、MA-PROZO マクロモノマーの場合には温度の低下と共に反応性が低下し、 $-27^{\circ}\text{C}$  では全く重合は認められなかった。MA-PBuOZO-14 の場合には、 $24^{\circ}\text{C}$  においては重合が全く起こらない誘導期間が見出された。これは開始反応においても PBuOZO 鎖が強い立体障害を及ぼすためと考えられる。MA-PBuOZO-34 の場合には、 $24^{\circ}\text{C}$  では全く重合は認められなかった。MA-PMeOZO-14 の重合速度は、重合溶媒は異なるが  $24^{\circ}\text{C}$  においても、MA-PBuOZO-14 の  $50^{\circ}\text{C}$  における速度よりも速い。アシル基による立体障害が低いためであろう。

#### 6.4.3 リビングポリマクロモノマーの停止反応

前項で述べたように、MA-PBuOZO- $n$  の GTP の生成ポリマーは、重合度がモノマーと開始剤の仕込み比にほぼ一致すると共に分子量分布が狭く重合がリビング重合であることを示唆している。この確認を兼ねて、MA-PBuOZO-3 の重合生成物の *p*-ビス(ブロモメチル)ベンゼン(BMB) による停止反応を利用した鎖延長(Scheme 3)、および PROZO のリビングポリマーとの相互停止を利用したブロック共重合体の合成(Scheme 4)を検討した。その結果を Table III および IV に、反応生成物の GPC を Figure 3 に示す。

Scheme 3

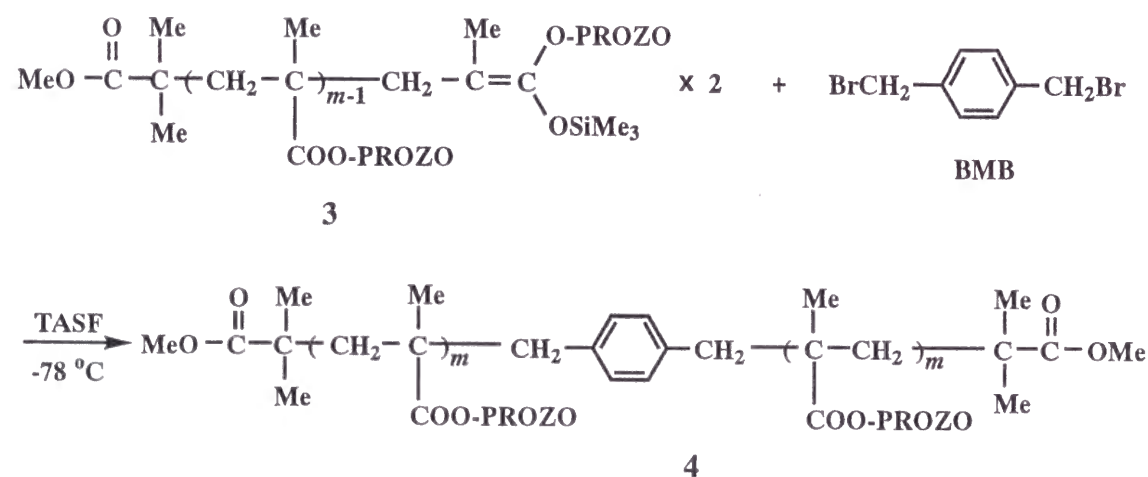


Table III. Termination of Living Polymacromonomer with *p*-Bis(bromo-methyl)benzene(BMB)

Entry	GTP <sup>a</sup>			Termination <sup>d</sup>		
	[M] <sub>0</sub> <sup>b</sup>	Conver- sion of 2	M <sub>n</sub> of <sup>c</sup>	[BMB] <sub>0</sub>	Conver- sion of 3	M <sub>n</sub> of <sup>c</sup>
	[I] <sub>0</sub>	(%)	3	[I] <sub>0</sub>	(%)	4
13	11.1	76	2900	0.50	94	8800

a) Macromonomer, MA-PBuOZO-3; solvent, THF; catalyst, TBAF([I]<sub>0</sub>/[C]<sub>0</sub> = 1028); temp.,  $50^{\circ}\text{C}$ ; time, 48 h.

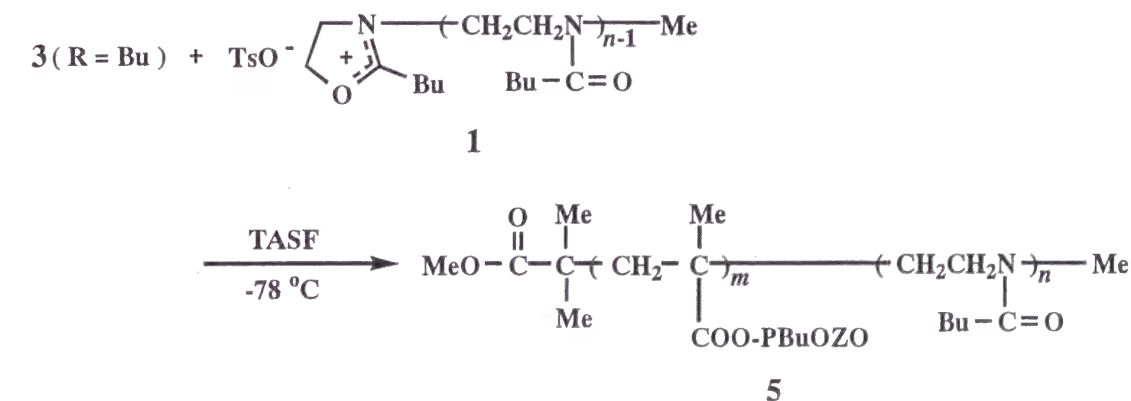
b) M, macromonomer; I, initiator(SKA).

c) Determined by GPC.

d) [TASF]<sub>0</sub>/[I]<sub>0</sub> = 1.27; temp.,  $-78^{\circ}\text{C}$ ; time, 24 h.

BMB と反応させる場合は、マクロモノマーと SKA の仕込み比 11.1、 $50^{\circ}\text{C}$ 、48 h の反応で GTP を行い、マクロモノマーの反応率 76% で  $M_n = 2800$  のポリマーを得たが、重合溶液に  $-78^{\circ}\text{C}$  で SKA に対して等モル以上の TASF と 1/2 モル量の BMB を加えて停止反応を試みた。生成物の GPC によると (Figure 3 (a))、ポリマクロモノマーのピークは高分子量側に移動しており、ピーク面積より計算するとポリマクロモノマーの反応率は 94% である。従って、BMB の両端にリビングのポリマクロモノマーが反

Scheme 4





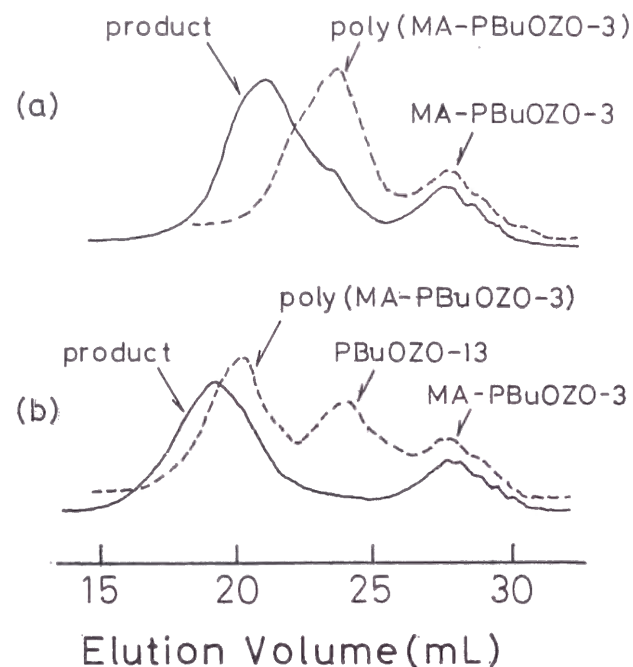
応し、鎖延長が行われたものと見る事が出来る。GPC による生成物の  $M_n$  は 8800 とポリマクロモノマーの  $M_n$  の2倍以上であるが、*p*-キシリレン基が中央に導入されポリマーの特性が変化したためと思われる。

リビング PROZO と反応させる場合は、マクロモノマーと SKA の仕込み比 17.5 で 50℃、48 h GTP を行い、マクロモノマー反応率 80% で  $M_n=9200$  のポリマーを得た。リビング PROZO としては、PBuOZO (THF に可溶) ( $M_n=1820$ ;  $n=13$ ) を用いた。PMeOZO は THF に難溶である。ポリマクロモノマーの重合溶液に、-74℃で SKA に対して等モル以上の TASF とほぼ等モルの

PBuOZO の重合溶液を加え、相互停止反応を試みた。GPC によると (Figure 3 (b))、ポリマクロモノマーと PBuOZO のピークが消滅しポリマクロモノマーより高分子量側に新ピークが出現した。その  $M_n$  は

12600 であって、ポリマクロモノマーと PBuOZO の分子量を合計した値に極めて近く、両ポリマーのカップリングにより AB 型ブロック共重合体が高反応率で生成したことを示している。このような、ポリマクロモノマーと PROZO とのブロック共重合体についての報告はまだ見あたらないが、新しいタイプのポリマーとして機能性等に興味を持たれる。

以上の結果より、MA-PBuOZO- $n$  の GTP はリビング重合であると考えられる。



**Figure 3.** GPC curves of termination products of living poly(MA-PBuOZO-3).  
(a) Entry 13: termination with BMB.  
(b) Entry 14: termination with living PBuOZO-13.  
— : mixture after termination.  
----- : feed mixture.

また R = Me の場合も、重合度および分子量分布の特徴等から同様のリビング重合であると言えよう。

**Table IV.** Termination of Living Polymacromonomer with Living PBuOZO

Entry	GTP <sup>a</sup>			Polymerization <sup>d</sup> of BuOZO		Termination <sup>e</sup>		
	[M] <sub>0</sub> <sup>b</sup>	Conver- <sup>c</sup> sion of 2 (%)	$M_n$ of 3 <sup>c</sup>	[BuOZO] <sub>0</sub>	$M_n$ <sup>c</sup>	[MeOTs] <sub>0</sub>	Conver- <sup>c</sup> sion of 1 (%)	$M_n$ of 5 <sup>c</sup>
14	17.5	80	9200	13.1	1820	1.05	100	12600

a) Macromonomer, MA-PBuOZO-3; solvent, THF; catalyst, TBAF([I]<sub>0</sub>/[C]<sub>0</sub> = 1028); temp., 50℃; time, 48 h.

b) M, macromonomer; I, initiator(SKA).

c) Determined by GPC.

d) Solvent, CH<sub>3</sub>CN; temp., 80℃; time, 24 h.

e) [TASF]<sub>0</sub>/[I]<sub>0</sub> = 1.23; temp., -78℃; time, 24 h.

## 6.5 結 論

メタクリレート末端 PROZO マクロモノマーのシリルケテンアセタールによる官能基移動重合を、R = Bu の場合はテトラブチルアンモニウムフルオリド、R = Me の場合は KHF<sub>2</sub> を触媒として行い、 $M_n$  が最高 37600 のポリマクロモノマーを得た。 $n > 14$  のマクロモノマーの重合では、 $M_w/M_n = 1.08 \sim 1.12$  程度の単分散ポリマーが生成する。重合速度は  $n$  が増すと遅くなり、ラジカル重合とは逆傾向となった。

R = Bu の場合の重合生成溶液に、*p*-ビスプロモメチルベンゼンおよびリビング PBuOZO をそれぞれ作用させると、前者では鎖延長ポリマー、後者ではブロック共重合体が生成した。上記の単分散ポリマー生成の事実とから、本重合反応はリビング重合であると言える。このような特徴を利用して両親媒ブロック共重合体等の機能性高分子を合成出来ると思われる。

## 6.6 文 献

- 1) (a) S. Kobayashi and T. Saegusa, in K. J. Ivin and T. Saegusa, eds. *Ring-Opening Polymerization*, Vol. 2, Elsevier Applied Science Publishers Ltd, London, 764 (1984). (b) S. Kobayashi, *Prog. Polym. Sci.*, **15**, 751 (1990).
- 2) S. Kobayashi, E. Masuda, S. Shoda, and Y. Shimano, *Macromolecules*, **22**, 2878 (1989).
- 3) S. Shoda, E. Masuda, M. Furukawa, and S. Kobayashi, *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **30**, 1489 (1992).
- 4) 嶋野安雄、佐藤久美子、小林四郎、高分子学会予稿集, **41**, 1947 (1992).
- 5) D. Y. Sogah, W. R. Hertler, O. W. Webster, and G. M. Cohen, *Macromolecules*, **20**, 1473 (1987).
- 6) R. Asami, M. Takaki, and Y. Moriyama, *Polym. Bull.*, **16**, 125 (1986).
- 7) H. Witte and W. Seeliger, *Liebigs Ann. Chem.*, 996 (1974).
- 8) C. Ainsworth, F. Chen, and Y.-N. Kuo, *J. Organomet. Chem.*, **46**, 59 (1972).

## 第7章 ポリ(2-オキサゾリン)鎖を有するセグメント化ポリウレタンの合成と性質

### 7.1 要 旨

2, 2'-テトラメチレンビス(2-オキサゾリニウム)トシラートまたは1, 4-ジブromo-2-ブテンを開始剤として、2-オキサゾリン類(ROZO)を重合して生成するリビング・ポリ(2-オキサゾリン)(PROZO)の両端の生長種を加水分解し、得られるグリコール(POG; DP=10.2~30.5; 前者の開始剤からのものをA、後者の開始剤からのものをBとする)と4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)および1, 6-ヘキサンジイソシアナート(HDI)より、プレポリマー法により、親水部(PMeOZO)と疎水部より成る、セグメント化ポリウレタンを合成した。鎖延長剤としては、長鎖アルキレン鎖を有する1, 10-デカンジオール(DDO)、1, 10-ジアミノデカン(DAD)、およびドデカン二酸ジヒドラジド(DDH)等を用いた。プレポリマーを分離後鎖延長する二段法と分離しないで重合させる連続法を、N-メチル-2-ピロリドン中70℃で行った結果、最高 $M_n$ (MDI/DDH系)が23640のポリウレタンが得られた。二段法の生成ポリマーの $M_n$ は低い。ポリウレタンのIRスペクトルでは、ウレタン結合、アシルセミカルバジド結合、ウレア結合が、それぞれ水素結合により会合していることが認められた。熱的性質としては、 $T_m$ ,  $T_g$ , および $T_d$ (分解温度)を測定した。POG(R=Me)のDPが30.5の場合、熱処理(120℃)しないものの $T_m$ は120~160℃程度であるが、熱処理すると $T_m$ は消失した。POG(R=Me)のDPが15.1の場合は、DDH使用の場合を除くと、未熱処理試料でも $T_m$ を示さない。ガラス面に作製したフィルムの接触角の値は、DDOからのポリウレタンでは39.5~54.1°、DDHからのポリウレタンでは71.2~73.0°、DADからのポリウレタンでは85.1~87.2°で、延長剤の種類の影響が特に大きい。

## 7.2 緒 言

2-アルキル-2-オキサゾリン (ROZO) のカチオン開環重合によりポリ (2-アルキル-2-オキサゾリン) (PROZO) のリビングポリマーが生成する<sup>1)</sup>。PROZOは *N*-アシルエチレンイミン (AEI) の連鎖より成るポリマーであって、ジメチルアセトアミド (DMAc) のような非プロトン溶媒の高分子同族体であり、Rがメチル基の場合は親水性、*n*-ブチル基以上の炭素数の場合は疎水性となる。ROZOの重合開始剤としてビスオキサゾリニウム塩<sup>2)</sup> および *trans*-1, 4-ジブプロモ-2-ブテン (DBB)<sup>3)</sup> を用いると両末端に活性種 (2-オキサゾリニウム塩) を有するリビングPROZOが生成するが、これらの活性末端を加水分解して両末端に水酸基を有するPROZOのグリコール (POG) を合成出来る<sup>3,4)</sup>。POGはこのような強い特徴をもつPROZOのグリコールであり、多様な機能性高分子の出発物質としての可能性が期待出来る。Simionescu らはPOGを基に、PROZO鎖をもつマクロアゾ開始剤を合成している<sup>5)</sup>。

ポリウレタンはジイソシアナートおよびポリオール等に関して新しいモノマーが開発される一方、熱硬化性ポリウレタン、熱可塑性エラストマー、弾性繊維、抗血栓性医用材料等においては、セグメント化ポリウレタンが重要な役割をなしている<sup>6)</sup>。セグメント化ポリウレタンは製造面において、反応の発熱量が少なく硬化剤や延長剤も自由に選択できる等の利点もあるが、物性面に関しては、相反する性質のセグメントが相分離することにより、何らかの特性を示すのが重要な特徴である。

PROZO鎖は上述のように、親水性および疎水性の両方の特性を発揮出来ると共に、AEIユニットの極性に基づいて強い凝集力を有する。このようなPROZO鎖をビルディングブロックとしたセグメント化ポリウレタンの報告はまだ見当たらないが、帯電防止剤、相溶化剤、抗血栓性材料、等の分野において新しい有用な材料となることが期待出来る。本研究では、このようなポリウレタンの合成に関して基礎的研究を行った。即ち、主として親水性のPMeOZO鎖を有するPOG<sup>3,4)</sup>にジイソシアナートを作用させて、両末端にイソシアナート基をもつプレポリマーを生成させ、これを主としてメチレン基数が10の長鎖アルキレン鎖をもつ鎖延長剤と重付加反応させて、ポリウレタンを合成した。このポリマーにおいては、MDIと延長剤から成るセグメント (ウレタンセグメントとする) は、通常のハードセグメン

トに比べて疎水性大で可撓性があり、PMeOZOセグメントは親水性であると共に会合性が大きい。このようなポリウレタンの物性面において、相分離挙動、結晶性、表面特性等に関する特異性に興味を持たれる。本研究では、得られた生成物について、熱的挙動、フィルム表面の接触角、IRスペクトル等の測定を行い、その性質について若干の検討を加えた。

## 7.3 実 験

### 7.3.1 原料および試薬

溶媒類のうち、Et<sub>2</sub>Oは金属ナトリウムより、CH<sub>3</sub>CNはP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>より、CHCl<sub>3</sub>およびCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>はモレキュラーシーブ (4A) より蒸留した。ジメチルホルムアミド (DMF) および *N*-メチル-2-ピロリドン (NMP) はCaH<sub>2</sub>より減圧蒸留した。2-メチル-2-オキサゾリン (MeOZO)、2-エチル-2-オキサゾリン (EtOZO)、Et<sub>3</sub>N、トリエチレンジアミン (TDA)、およびアリルアミンは市販品をKOHより蒸留して乾燥した。メチルトシラート (MeOTs)、*trans*-1, 4-ジブプロモ-2-ブテン (DBB)、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート (MDI)、1, 6-ヘキサンジイソシアナート (HDI)、1, 4-ブタンジオール (BDO)、1, 10-デカンジオール (DDO)、1, 6-ジアミノヘキサン (DAH)、および1, 10-ジアミノデカン (DAD) は市販品を真空蒸留して使用した。アジピン酸ジヒドラジド (ADH) は市販品をエタノールより再結晶した。ドデカン二酸ジヒドラジド (DDH) は、ドデカン二酸ジ-2-エチルヘキシルと抱水ヒドラジンをメタノール中で還流加熱して合成した。2-*n*-ブチル-2-オキサゾリン (BuOZO) は文献により合成した<sup>7)</sup>。ジ-*n*-ブチルスズジラウレート (DBTL) は、市販品をそのまま用いた。ポリ (2-オキサゾリン) グリコール (POG) は二法により合成して用いたが、一つは、2, 2'-テトラメチレンビス (2-オキサゾリン) とMeOTsとの反応で得られる2, 2'-テトラメチレンビス (2-オキサゾリニウム) トシラートにより2-オキサゾリン類 (ROZO) を重合して得られる、リビングのポリ (2-オキサゾリン) (PROZO) の両生長末端を加水分解して合成した<sup>4)</sup> (A型)。もう一つは、DBBによりROZOを重合してリビングのPROZOを合成し、同様に両末端の活性種を加水分解して得



た<sup>3)</sup>(B型)。A型のPOGをR-nA、B型のPOGをR-nBとする。

### 7.3.2 連続法によるセグメント化ポリウレタンの合成

典型的例として、MDI/Me-15B/DDH 系ポリウレタン (Entry 14) の合成について述べる。

MDI (0.072 g, 0.29 mmol)、Et<sub>3</sub>N (0.005 g, 0.05 mmol)、および NMP (0.4 mL) の溶液に、窒素下70℃で攪拌しながら、Me-15BのPOG (0.197 g, 0.14 mmol) とNMP (0.9 ml) の溶液を20 min で滴下する。2 h 攪拌後、DDH (0.037 g, 0.15 mmol) を加え7 h 攪拌した。生成する透明溶液を大量のEt<sub>2</sub>Oに加えて生成する沈殿を、NMPを溶媒、Et<sub>2</sub>Oを非溶媒として再沈殿精製し、ポリウレタンの白色固体0.29 g (93%) を得た。 $M_n=20300$  (GPC)。<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) :  $\delta=9.53$  (s,  $\phi$  NHCOO),  $8.59$  (s,  $\phi$  NHCON),  $8.52$  (s,  $\phi$  NCO-NHN-CO),  $7.88$  (s,  $\phi$  NCO-NNH-CO),  $7.32$  (d),  $7.06$  (d, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>),  $5.58$  (br, CH<sub>2</sub>C=CCH<sub>2</sub>),  $3.77$  (s,  $\phi$  CH<sub>2</sub> $\phi$ ),  $3.29$  (m, NCH<sub>2</sub>),  $2.10$  (t, CH<sub>2</sub>CON),  $2.00$  (m, CH<sub>3</sub>CO),  $1.49$  (m, CH<sub>2</sub>CCON),  $1.24$  (m, NCO-C-C(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-C-C-CON)。IR (薄膜法) :  $3475$  (w,  $\nu_{\text{NH}}$ ; NHCOO),  $3272$  (m,  $\nu_{\text{NH}}$ ; NHCOO, NHCONHNHCO),  $2929$  (m),  $2854$  (w) ( $\nu_{\text{CH}}$ ),  $1737$ ,  $1720$ ,  $1699$  (w,  $\nu_{\text{C=O}}$ ; NHCOO),  $1681\sim1635$  (s,  $\nu_{\text{C=O}}$ ; NHCONHNHCO),  $1477\sim1419$  cm<sup>-1</sup> (m,  $\delta_{\text{CH}}$ ; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N)。

### 7.3.3 プレポリマーの合成

典型的例として、MDI/Me-12A 系プレポリマーの合成 (Run 1) について述べる。

MDI (0.858 g, 3.43 mmol)、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2 mL の溶液を窒素下で還流加熱しながら、Me-12AのPOG (0.442 g, 0.34 mmol) とCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 mL) の溶

液を1 h で滴下する。4 h 還流加熱後反応溶液を減圧乾固し、固形残渣よりソックスレー抽出器を用いてベンゼンを溶媒として未反応MDIを抽出除去した。抽出残渣の固体をCH<sub>3</sub>CNを溶媒、Et<sub>2</sub>Oを非溶媒として再沈殿精製し、プレポリマー **3a** の白色粉末0.57 g (93%) を得た。

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN) :  $\delta=9.55$  (s,  $\phi$  NHCOO),  $7.43\sim7.13$  (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>),  $4.30$  (t, CH<sub>2</sub>O),  $3.83$  (s,  $\phi$  CH<sub>2</sub> $\phi$ ),  $3.30$  (m, NCH<sub>2</sub>),  $2.96$  (d, NCH<sub>3</sub>),  $2.28$  (t, CH<sub>2</sub>CON),  $1.99$  (m, CH<sub>3</sub>CO),  $1.53$  (m, CH<sub>2</sub>CCON)。IR (薄膜法) :  $3472$ ,  $3276$  (m,  $\nu_{\text{NH}}$ ; NHCOO),  $2915$  (m),  $2842$  (w) ( $\nu_{\text{CH}}$ ),  $2330\sim2250$  (m,  $\nu_{\text{N=C=O}}$ ),  $1735$ ,  $1703$  (w,  $\nu_{\text{C=O}}$ ; NHCOO),  $1650$  (s,  $\nu_{\text{C=O}}$ ; N(COMe)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>),  $1543$ ,  $1512$  (m,  $\delta_{\text{NH}}$ ; NHCOO),  $1481\sim1418$  cm<sup>-1</sup> (m,  $\delta_{\text{CH}}$ ; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N)。

Run 6 のプレポリマー (0.124 g, 0.07 mmol) とDMF (1.5 mL) の溶液にア rilアミン (0.012 g, 0.21 mmol) およびEt<sub>3</sub>N (0.003 g, 0.03 mmol) とDMF (1.5 mL) の溶液を窒素下および室温で加え、50℃で3 h 攪拌した。反応溶液をEt<sub>2</sub>Oに投入して生成する沈殿を、CH<sub>3</sub>CNを溶媒、Et<sub>2</sub>Oを非溶媒として再沈殿精製し、ビスウレア (**6**) の白色粉末0.13 g (95%) を得た。<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN) :  $\delta=9.54$  (s,  $\phi$  NHCOO),  $8.31$  (s,  $\phi$  NHCON),  $7.71$  (s,  $\phi$  NCONH),  $7.33$  (m),  $7.08$  (m) (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>),  $6.1\sim4.9$  (m, CH<sub>2</sub>=CH),  $4.30$  (t, CH<sub>2</sub>O),  $3.92$  (m, C=CCH<sub>2</sub>N),  $3.79$  (s,  $\phi$  CH<sub>2</sub> $\phi$ ),  $3.28$  (m, NCH<sub>2</sub>),  $2.96$  (d, NCH<sub>3</sub>),  $2.27$  (t, CH<sub>2</sub>CON),  $1.99$  (m, CH<sub>3</sub>CO),  $1.47$  (m, CH<sub>2</sub>CCON)。

### 7.3.4 プレポリマーの鎖延長によるセグメント化ポリウレタンの合成

典型的例としてMe-12Aよりのプレポリマー (Me-12AP) とDDOとの重付加反

応によるポリウレタン (Entry 36) の合成について述べる。

プレポリマー (0.242 g, 0.14 mmol) と NMP (0.8 mL) の溶液に、窒素下で Et<sub>3</sub>N (0.005 g, 0.05 mmol) と DDO (0.024 g, 0.14 mmol) を加え、70℃で7 h 攪拌した。透明重合溶液を大量のエチルエーテルに加えて生成する沈殿を、NMP を溶媒、Et<sub>2</sub>O を非溶媒として再沈殿精製し、ポリウレタンの白色固体 0.25 g (94%) を得た。 $M_n = 7230$  (GPC)。<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) :  $\delta = 9.55$  (s,  $\phi$  NHCOO), 7.35 (d), 7.09 (d) (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4.29 (m, CH<sub>2</sub>O), 3.81 (s,  $\phi$  CH<sub>2</sub>), 3.31 (m, NCH<sub>2</sub>), 2.95 (d, NCH<sub>3</sub>), 2.28 (t, CH<sub>2</sub>CON), 1.98 (m, CH<sub>3</sub>CO), 1.45 (m, CH<sub>2</sub>CCON), 1.28 (m, O-C-(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-C-O)。IR (薄膜法) : 3470, 3268 (m,  $\nu_{\text{NH}}$ ; NHCOO), 2936 (m), 2856 (w) ( $\nu_{\text{CH}}$ , 1728 (w,  $\nu_{\text{C=O}}$ ; NHCOO), 1648 (s,  $\nu_{\text{C=O}}$ ; NCOMe), 1541, 1511 (m,  $\delta_{\text{NH}}$ ; NHCOO), 1476~1414 cm<sup>-1</sup> (m,  $\delta_{\text{CH}}$ ; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N)。

### 7.3.5 ワンショット法によるポリウレタンの合成

POGとしてMe-31Bを用いた場合について示す (Entry 31)。

Me-31B (0.338 g, 0.13 mmol)、DDH (0.022 g, 0.13 mmol)、NMP (0.7 mL) の溶液に、MDI (0.063 g, 0.26 mmol) と Et<sub>3</sub>N (0.005 g, 0.05 mmol) を室温窒素下にて加え、70℃で7 h 攪拌した。透明重合溶液を大量の Et<sub>2</sub>O に加えて生成する沈殿を NMP を溶媒、Et<sub>2</sub>O を非溶媒として再沈殿精製し、ポリウレタンの白色固体 0.39 g (94%) を得た。 $M_n = 22000$  (GPC)。

### 7.3.6 生成物の分析と測定

<sup>1</sup>H NMR スペクトルは日本電子 JNM-FX60Q 型分光計および日本電子 LA400 型分光計により測定した。IR スペクトルは日本分光 IR-810 型赤外分光光度計により測定した。FT-IR は日本電子 JIR-6000 型フーリエ変換赤外分光光度計により測定し

た。ポリマーの分子量は島津 LC-10AD 型高速液体クロマトグラフを用いて GPC により測定したが、POG に関しては、PMeOZO および PBuOZO を標準物質として JASCO FINE PACK GEL-101 と Shodex A803 カラムを連結 (溶媒: CHCl<sub>3</sub>) して、ポリウレタンに関してはポリスチレンを標準物質として Tosoh TSK-gel GMH<sub>HR-M</sub> カラム 2 本を連結 (溶媒: DMF) して測定した。示差走査熱量分析 (DSC)、熱重量分析 (TGA)、および示差熱分析 (DTA) は、真空理工 TGD-9000 型熱分析装置により、10℃/min の昇温速度で行った。顕微鏡観察による融点測定は、三田村理研 MP-P 型一視野式微量融点測定装置で行った。

## 7.4 結果と考察

### 7.4.1 ポリオキサゾリングリコール (POG)

POG は、Scheme 1 の **1a** と **1b** の 2 種類のものを合成して用いた。2,2'-テトラメチレンビス (2-オキサゾリン) にメチルトシラートを作用させて得られる 2,2'-テトラメチレンビス (2-オキサゾリニウムトシラート) (TBO-T) を開始剤として ROZO を開環重合させると、両末端に活性種を有するリビングの PROZO が生成するが<sup>2)</sup>、これを著者らの方法により水と炭酸ナトリウムの存在下に加熱して末端を加水分解すると、**1a** が得られる。また、DBB を開始剤として ROZO を開環重合させても両末端に活性種を有するリビングの PROZO が生成するが、これを **1a** の場合と同様の方法により加水分解して **1b** を得た<sup>3)</sup>。合成して用いた POG を Table I に示す。GPC による POG の分子量は、分子量既知の PMeOZO を標準物質として求めた。NMR による分子量は、**1a** では PROZO 主鎖の NCH<sub>2</sub> プロトンのシグナル ( $\delta$  3.30) と NCH<sub>3</sub> プロトンのシグナル ( $\delta$  2.95) との面積比より **1b** では NCH<sub>2</sub> プロトンのシグナル ( $\delta$  3.30) と CH=CH プロトン ( $\delta$  5.58) のシグナルとの面積比よりそれぞれ計算したが、GPC による分子量とよく一致した。また、GPC による分子量から求めた重合度は ROZO と開始剤の仕込み比と何れの場合も一致している。分散比は、リビング重合を反映して低い値であり、何れもほぼ単分散グリコールと言える。

Table 1. PROZO-Glycols (POG)

Code	Structure	$M_n$		$DP_n^a$	$M_w/M_n^a$
		NMR	GPC		
Me-12A	1a	1280	1290	12.1	1.10
Me-23A	1a	2240	2200	22.8	1.26
Et-13A	1a	1540	1550	13.0	1.11
Bu-10A	1a	1580	1560	10.2	1.18
Me-12B	1b	1170	1140	12.3	1.27
Me-15B	1b	1390	1370	15.1	1.07
Me-31B	1b	2640	2680	30.5	1.20
Et-11B	1b	1210	1190	11.1	1.14

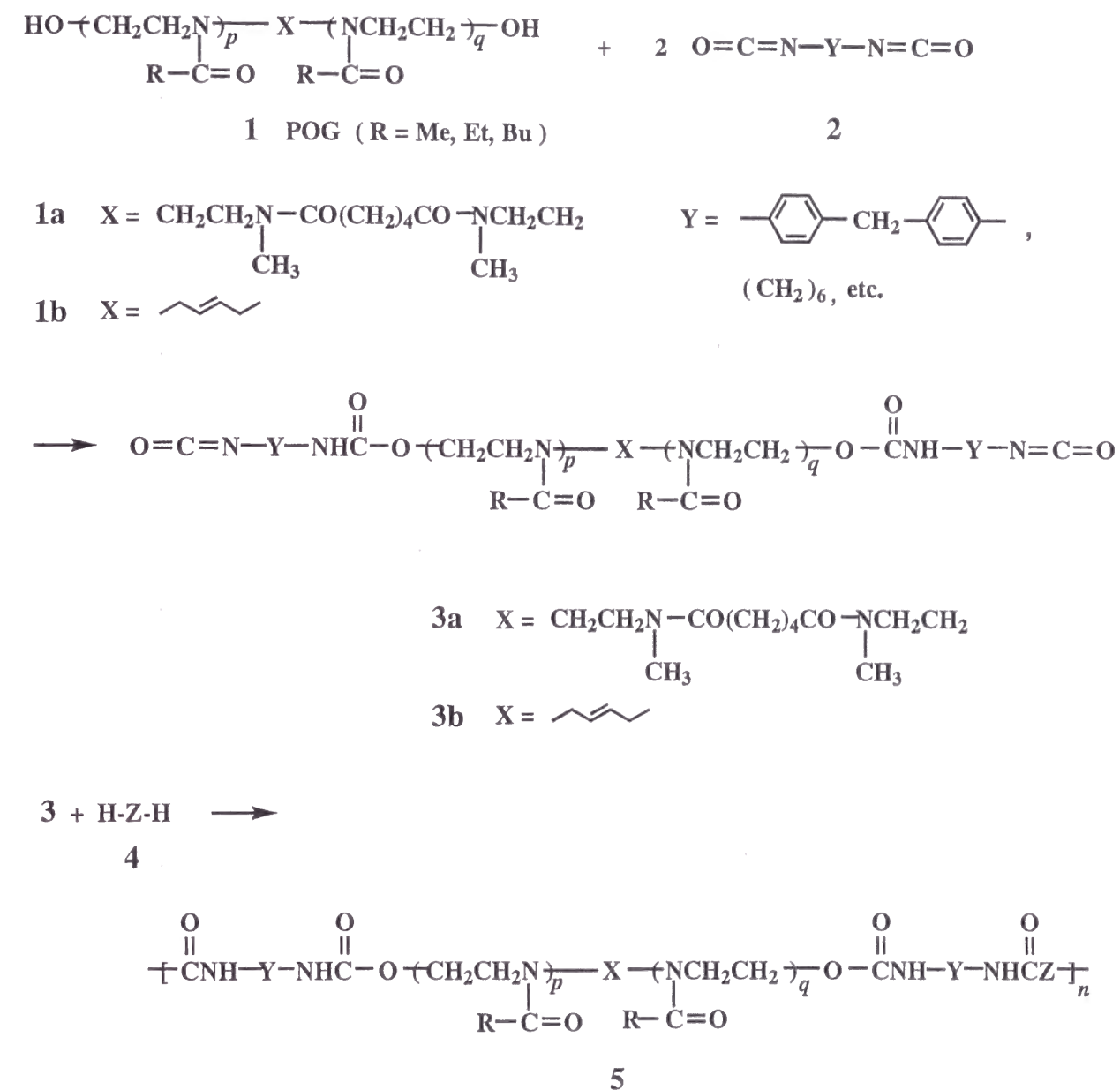
a) Determined by GPC.

#### 7.4.2 セグメント化ポリウレタンの合成

ポリウレタンとしては、セグメント化ポリウレタンをプレポリマーの鎖延長により合成したが、比較のためにワンショット法によりランダムなポリウレタンも合成した。セグメント化ポリウレタンの合成法を Scheme 1 に示した。反応経路は2段階であって、POGの両端にジイソシアナートを作用させて両端にイソシアナート基をもつプレポリマー (3) を合成し、これを鎖延長してポリウレタン (5) を得た。ジイソシアナートとしては、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート (MDI) およびヘキサメチレンジイソシアナート (HDI) を用いた。鎖延長剤として主に用いたものは、長鎖アルキレン鎖を有する 1,10-デカンジオール

(DDO)、1,10-ジアミノデカン (DAD)、ドデカン二酸ジヒドラジド (DDH) であるが、これらの他に 1,4-ブタンジオール (BDO)、1,6-ジアミノヘキサン (DAH)、およびアジピン酸ジヒドラジド (ADH) でも重合反応性を検討した。これらの延長剤を用いると、生成ポリマーは単なるポリウレタンのみではなく、ジアミンを用いた場合はポリ (ウレタン-ウレア)、ジヒドラジドを用いた場合はポリ (ウレタン-アシルセミカルバジド) とな

Scheme 1



H-Z-H: HO(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>OH (BDO), HO(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>OH (DDO), H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>NH<sub>2</sub> (DAH),  
H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>NH<sub>2</sub> (DAD), H<sub>2</sub>NHNCO(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CONHNH<sub>2</sub> (ADH),  
H<sub>2</sub>NHNCO(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>CONHNH<sub>2</sub> (DDH),



る。しかし本研究では、これらを一括してポリウレタンと称する。このような2段階法を更に、プレポリマー (3) を分離することなく *in situ* で延長剤を加えて反応させる方法 (連続法; ワンポット法) およびプレポリマー (3) をいったん単離した後鎖延長する方法 (二段法) の2法により検討した。

**Table II.** Synthesis of Segmented Polyurethanes Using POG (1a) by One-Pot Method<sup>a</sup>

Entry	POG	Diiso- cyanate	1st stage <sup>b</sup>	2nd stage <sup>c</sup>		Yield (%)	<i>M<sub>n</sub></i>
			Catalyst	Extender	Catalyst		
1	Me-12A	MDI	Et <sub>3</sub> N	DDH	–	90	21500
2	Me-23A	MDI	Et <sub>3</sub> N	DDH	–	92	22500
3	Me-23A	MDI	–	DDH	–	95	17300
4	Me-12A	MDI	Et <sub>3</sub> N	DAD	–	91	17600
5	Me-23A	MDI	Et <sub>3</sub> N	DAD	–	94	21300
6	Me-12A	MDI	Et <sub>3</sub> N	DDO	DBTL	92	7400
7	Me-23A	MDI	Et <sub>3</sub> N	DDO	DBTL	93	15900
8	Me-12A	MDI	Et <sub>3</sub> N	BDO	DBTL	90	8800
9	Me-23A	MDI	Et <sub>3</sub> N	BDO	DBTL	89	11300
10	Me-23A	MDI	Et <sub>3</sub> N	DAH	–	93	19500
11	Et-13A	MDI	–	DDH <sup>d</sup>	–	–	–
12	Me-12A	TDI	Et <sub>3</sub> N	DDH	–	90	15600
13	Me-23A	TDI	Et <sub>3</sub> N	DDH	–	93	16500

a) Solvent, N-methyl-2-pyrrolidone (NMP).

b) [diisocyanate]<sub>0</sub>/[POG]<sub>0</sub> = 2.0; temp., 70°C; time, 2 h.

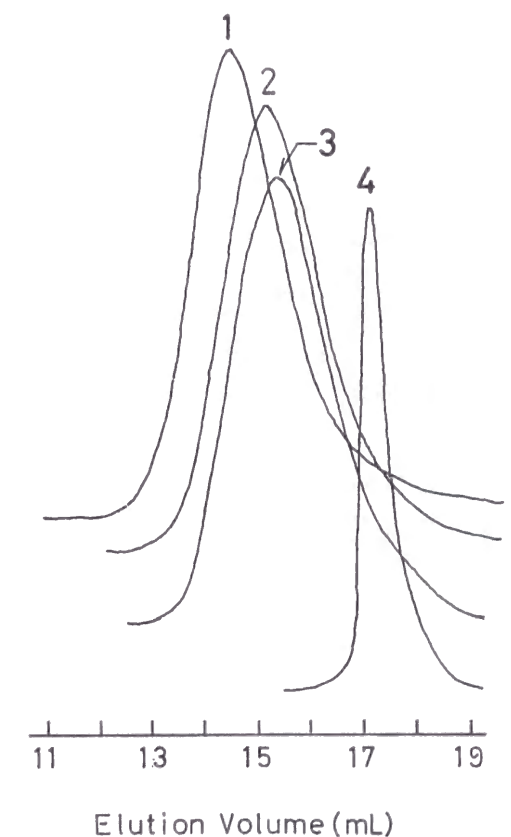
c) [extender]<sub>0</sub>/[POG]<sub>0</sub> = 1.0; temp., 70°C; time, 7 h; DBTL, dibutyltin dilaurate.

d) Gelated after addition of DDH.

## (1) 連続法

Table II および III に、連続法により重合反応性に及ぼす各種因子の影響を検討した結果を示す。Table II は 1a を用いた場合の結果である。ポリウレタン合成の溶媒としては通常 DMF や DMAc が多用されるが、今回鎖延長剤のジヒドラジドがこれらに不溶であった。他の溶媒を検討したところ、NMP には全ての鎖延長剤が可溶であり、一般に最も良好な結果を与えた。重合操作としては、溶媒中でジイソシアナートと 1a をモル比 2 : 1 で混合した溶液を 70°C に加熱してプレポリマーを生成させた後、鎖延長剤を加えて更に加熱した。重合進行と共に溶液は粘性を増す。イソシアナートとアルコールからのウレタン生成反応においては、一般に第三アミン類およびアルキルスズ化合物等が触媒として有効であることが知られている。1a の反応の場合に、触媒として Et<sub>3</sub>N およびジブチルスズジラウレート (DBTL) を検討したところ、第1段階で Et<sub>3</sub>N を加えると概して最も有効であった。鎖延長剤がジオールの場合、第1段階で Et<sub>3</sub>N を用いた外に第2段階で DBTL を追加すると、比較的高い  $M_n$  を与えた。鎖延長剤としては、ジヒドラジドが最も高い  $M_n$  のポリウレタンを与え、次に反応性の高かったのはジアミンであった。得られたポリマーのほとんどは  $M_n$  が 1 万以上であ

って、DMF、DMAc、および NMP に可溶、CH<sub>3</sub>CN および MeOH に一部可溶、CHCl<sub>3</sub>、Et<sub>2</sub>O には不溶であった。POG が Me-12A と Me-23A の場合と



**Figure 1.** GPC curves of polyurethanes and POG; 1, Entry 17 ( $M_w/M_n = 1.86$ ); 2, Entry 19 ( $M_w/M_n = 1.84$ ); 3, Entry 21 ( $M_w/M_n = 1.96$ ); 4, Me-31B ( $M_w/M_n = 1.20$ ).

を比較すると、Me-23Aの方が高分子量ポリマーを与えた。これは、POGの分子量の大きさを直接反映しているものであろう。POGのRがEtの場合は、**1a**においても**1b**においても、延長剤がジヒドラジド、ジアミン、ジオールの何れであっても、第2段階で延長剤

**Table III.** Synthesis of Segmented Polyurethanes Using POG (**1b**) by One-Pot Method<sup>a</sup>

Entry	POG	Diiso- cyanate	1st stage <sup>b</sup>	2nd stage <sup>d</sup>		Yield (%)	<i>M<sub>n</sub></i>
			Catalyst	Extender	Catalyst		
14	Me-15B	MDI	Et <sub>3</sub> N	DDH	–	93	20300
15	Me-15B	MDI	TDA <sup>c</sup>	–	–	–	–
16	Me-15B	MDI	–	DDH	TDA	92	18200
17	Me-31B	MDI	Et <sub>3</sub> N	DDH	–	94	23600
18	Me-15B	MDI	Et <sub>3</sub> N	DAD	–	90	18100
19	Me-31B	MDI	Et <sub>3</sub> N	DAD	–	93	20600
20	Me-15B	MDI	Et <sub>3</sub> N	DDO	DBTL	93	11500
21	Me-31B	MDI	Et <sub>3</sub> N	DDO	DBTL	95	16800
22	Me-15B	MDI	–	DDO	TDA	92	9900
23	Me-15B	MDI	Et <sub>3</sub> N	ADH	–	90	15400
24	Me-31B	MDI	Et <sub>3</sub> N	ADH	–	91	18900
25	Me-15B	HDI	Et <sub>3</sub> N	DDH	–	94	16300
26	Me-31B	HDI	Et <sub>3</sub> N	DDH	–	88	18600
27	Me-15B	HDI	Et <sub>3</sub> N	DDO	DBTL	93	12500
28	Me-31B	HDI	Et <sub>3</sub> N	DDO	DBTL	90	14700
29	Et-11B	MDI	–	DDO <sup>e</sup>	–	–	–

a) Solvent, N-methyl-2-pyrrolidone (NMP).

b) [diisocyanate]<sub>0</sub>/[POG]<sub>0</sub> = 2.0; temp., 70°C; time, 2 h.

c) Gelated in a presence of triethylenediamine(TDA).

d) [extender]<sub>0</sub>/[POG]<sub>0</sub> = 1.0; temp., 70°C; time, 7 h.

e) Gelated after addition of DDO.

を加えた場合にゲル化が起こった。MeやBuの場合と比べてなぜ異なる結果となるのか、原因の詳細は現在のところ明らかでない。

次にPOGとして**1b**を用い、連続法を検討した結果をTable IIIに示す。第1段階のプレポリマー生成の触媒としてトリエチレンジアミン(TDA)を検討したところ、第1段階の反応中にゲル化した(Entry 15)。イソシアナートへの付加の触媒作用が強すぎてアロファナート結合等が生成しているものと思われる。第1段階は無触媒で第2段階でDDHまたはDDOを加えた後にTDAを加えるとゲル化は起こらない(Entry 16および22)が、Et<sub>3</sub>Nを用いた場合に比べて、 $M_n$ の特別な向上は認められなかった。RがEtの場合は、**1a**の場合と同様に第2段階で延長剤を加えた後ゲル化が起こった。生成物のGPCの例としてMe-31Bから合成したポリウレタンおよびMe-31BのクロマトグラムをFigure 1に示した。クロマトグラム1, 2, 3はそれぞれ延長剤としてDDH、DAD、およびDDOを用いたポリマーのものであるが、DDHを用いた場合に特に $M_n$ の大きいのは明らかである。分子量分布( $M_w/M_n$ )はMe-31Bでは1.20なのに対し、ポリウレタンになると2.0前後となった。

結局、ポリウレタン合成における**1b**の反応性は**1a**の反応性と大きな違いは認められなかった。ジイソシアナートがHDIの場合もEt<sub>3</sub>Nを触媒としてMDIの場合と同様の方法でポリウレタンを合成できたが、 $M_n$ はMDIを用いた場合よりも少し低い。

**Table IV.** Synthesis of Polyurethanes by One-Shot Method<sup>a</sup>

Entry	POG	Diisocyanate	Extender	Catalyst	Yield (%)	$M_n$
30	Me-15B	MDI	DDH	Et <sub>3</sub> N	95	19300
31	Me-31B	MDI	DDH	Et <sub>3</sub> N	94	22000

a) Solvent, N-methyl-2-pyrrolidone (NMP); [MDI]<sub>0</sub>/[POG]<sub>0</sub> = 2.0; [DDH]<sub>0</sub>/[POG]<sub>0</sub> = 1.0; temp., 70°C; time, 7 h.

#### 7.4.2.b 二段法

##### (1) プレポリマーの生成と分離

連続法における第1段階では、ジイソシアナートとPOGとの仕込み比率は2:1であってジイソシアナートが過剰でないために、中間に生成するプレポリマーは**3**のみではなく更に鎖長の長いポリマーも多少は存在すると思われる。正確に**3**の構造のプレポリマーを合成するために、第1段階においてPOGに対して大過剰のジイソシアナートを作用させた。ジイソシアナートとしては、ここではMDIを用いた。二段法においては、生成したプレポリマーを分離精製した後、鎖延長してセグメント化ポリウレタンとすることを試みた。このような単分散プレポリマーの合成は、ポリエーテルグリコール等の系では既に種々の例が知られているが<sup>6,8)</sup>、POGに関する報告は全くない。先ずプレポリマーの合成について検討した結果をTable Vに示す。POGとしては**1a**を用いた。一般にPOGに対して大過剰のMDIを用い

Table V. Synthesis of Prepolymer(**3a**)

Run	POG	$\frac{[\text{MDI}]_0}{[\text{POG}]_0}$	Reaction solvent	Temp. (°C)	Time (h)	Prepolymer( <b>3a</b> )			
						Yield <sup>a</sup> (%)	Solubility <sup>b</sup> in NMP	L <sup>c</sup>	Code
1	Me-12A	10	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	reflux	4.0	92	+	1.96	Me-12AP
2	Me-12A	2	NMP	60	2.0	-	-	-	-
3	Me-12A	10	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	60	2.0	-	-	-	-
4	Me-12A	10	CH <sub>3</sub> CN	60	2.0	-	-	-	-
5	Me-23A	10	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	reflux	4.0	91	+	1.98	Me-23AP
6	Bu-10A	10	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	reflux	4.0	93	+	2.00	Bu-10AP
7	Bu-10A	10	bulk	80	0.5	-	-	-	-

a) Yield of characterized product.

b) Solubility of isolated product: (+), soluble; (-), insoluble. Same results were obtained in general organic solvents, i.g., CH<sub>3</sub>CN and CHCl<sub>3</sub>.

c) Ratio of introduced MDI per PMeOZO.

て、溶媒中または無溶媒下で反応させた後反応溶液を乾固した。過剰のMDIはソックスレー抽出器を用いて、R=Meの場合はベンゼンにより、R=Buの場合は石油エーテルにより抽出した。反応溶媒としては、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、NMP、ニトロメタン、およびCH<sub>3</sub>CNを検討したが、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>中の生成物を除いては反応後の処理の過程で有機溶媒に対する不溶化が起こった。求核反応促進効果の強い条件下では、例えばアロファナートのような二次生成物も生じて、三次元化の起こりやすい状態にまで反応が進んでいるのではないかと推察される。プレポリマーの合成反応は一般に無溶媒下で行われることが多いが<sup>6,8)</sup>、Bu-10Aについてこれを検討したところ、生成物は有機溶媒に対して不溶となった。RがMeおよびEtのPOGは、MDIと加熱しても液化しなかったため無溶媒下では検討できなかった。従って、単分散プレポリマー(**3**)であることを確認出来たのはCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>中で得られた生成物のみであった。この物質は、RがMeの場合は淡黄色、Buの場合は白色の粉末であるが、**3**であることは、<sup>1</sup>H NMR、IR、GPC、およびアリルアミンとの反応生成物の<sup>1</sup>H NMRにより確認した。

<sup>1</sup>H NMRではジフェニルメタン核のベンゼン核プロトン ( $\delta$  7.34~7.05) と PROZO鎖の開始剤由来の NCH<sub>3</sub>プロトン ( $\delta$  2.95~2.97) の両シグナルの面積比よりMDIとPMeOZOとの結合比率(L)を求めると、何れもほとんど2.0であった。IRでは、イソシアナートの $\nu_{\text{N}=\text{C}=\text{O}}$ が2330~2250、ウレタン結合の $\nu_{\text{NH}}$ が3472~3270、 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ が1735~1700、 $\delta_{\text{NH}}$ が1545~1510、N-アシルエチレンイミンユニットの $\delta_{\text{CH}_2}$ が1481~1410、 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ が1650 cm<sup>-1</sup>付近にみられる。プレポリマーのGPCの一例として、Bu-10Aからのプレポリマー(Bu-10AP)のGPCをFigure 2に示した。Bu-10Aの曲線とプレポリマーの曲線の分離は明確であり、両者の分子量の差に対する溶出量(mL)以上の開きがある。即ち、PBuOZOを標準物質として求めたこのプレポリマーの分子量は2280で、計算値の2061より大きい。これはPBuOZO鎖と本条件化のGPCカラムとの相互作用の強さに原因しているものと思われる。

プレポリマー(**3a**)とアリルアミンとの反応をCH<sub>3</sub>CN中室温で行い、定量的にビスウレ



ア(6)の黄色固形物を得た。生成物 Me-12AP、Me-23AP、および Bu-10APの<sup>1</sup>H NMRにおいては、 $\delta$  6.1~4.9のアリル基の不飽和プロトンのシグナルと PROZO鎖の開始剤由来の  $\delta$  2.95~2.97のNCH<sub>3</sub>プロトンの積分比より、アリル基とNCH<sub>3</sub>の存在比率はほぼ1.0であった。また、不飽和プロトンのシグナルとMDIユニットの芳香族プロトンの  $\delta$  7.33~7.08のシグナルの積分比より、アリル基とジフェニルメタン核との結合比率もほとんど1.0であった。

## (2) プレポリマーの鎖延長

プレポリマー(3a)の鎖延長によりポリウレタン(5)を合成した結果をTable Vに示す。延長剤としてはDDH、DAD、およびDDOを用いて検討したところ、連続法の場合と同

**Table VI.** Synthesis of Segmented Polyurethanes by Chain-Extension of Prepolymer (3a) Isolated<sup>a</sup>

Entry	Prepolymer	Extender	Yield (%)	$M_n$ <sup>b</sup>
32	Me-12AP	DDH	98	14300
33	Me-23AP	DDH	96	15300
34	Me-12AP	DAH	94	9820
35	Me-12AP	DAD	97	10900
36	Me-23Ap	DAD	98	12700
37	Me-12AP	DDO	95	6700
38	Me-23AP	DDO	97	10600
39	Bu-10AP	DDH	95	11900
40	Bu-10AP	DAD	97	9650
41	Bu-10AP	DDO	94	8620

a) [3a]<sub>0</sub>/[Extender]<sub>0</sub> = 1.0; catalyst, Et<sub>3</sub>N; solvent, NMP; temp., 70 °C; time, 7 h.

b) Determined by GPC.

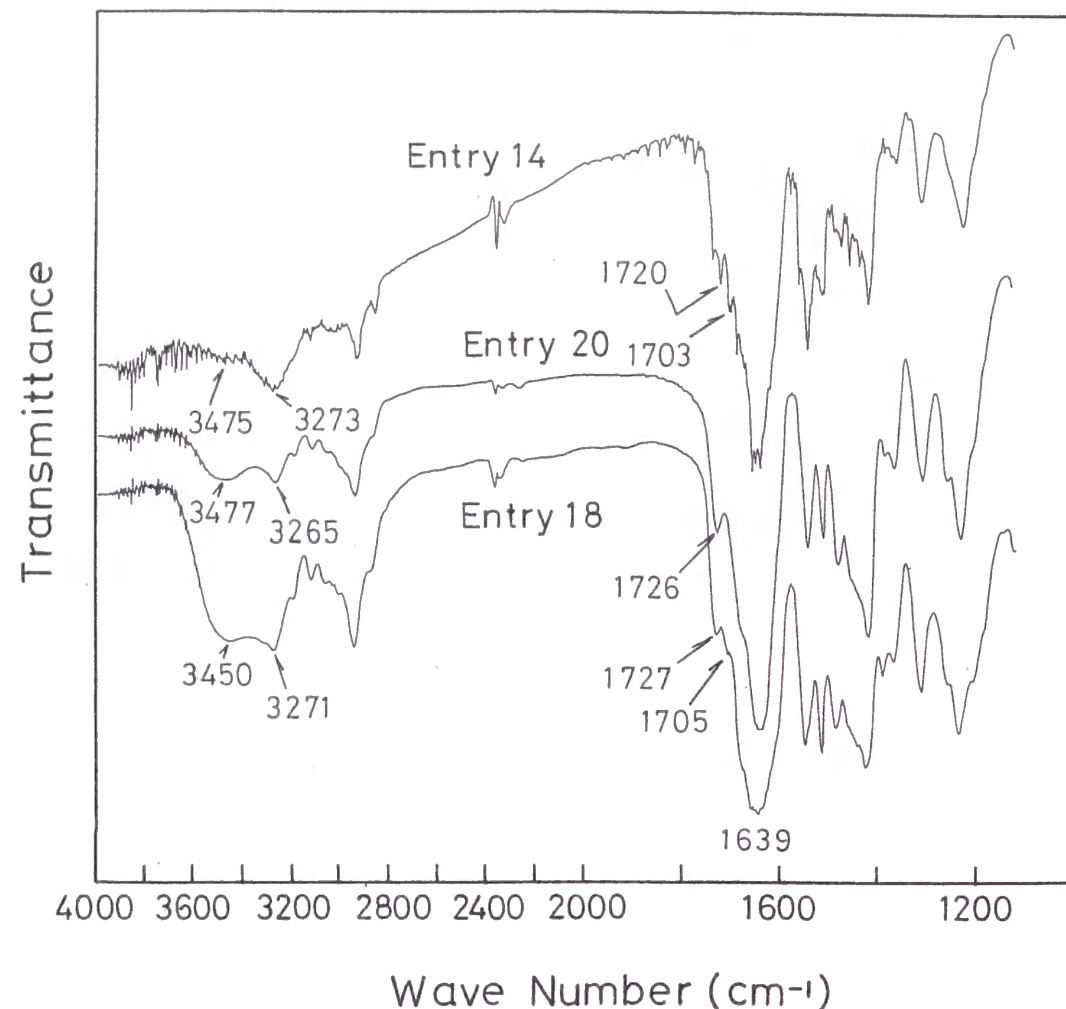
様、溶媒はNMP、触媒はEt<sub>3</sub>Nを用いた場合に最も分子量の高いポリウレタンを与えた。触媒はその他TDAおよびDBTLを検討したが、TDAを用いた場合はゲル化が起こった。分子量は、一般に相当する連続法のポリマーに比べて低い値となった。プレポリマーの精製操作中にイソシアナート基が分解していることが考えられる。ポリマー5の<sup>1</sup>H NMRは相当する連続法によるポリマーのものに比べてほとんど違いは認められなかった。

## 7.4.3 生成ポリマーの性質

生成ポリマーについて、<sup>1</sup>H NMRおよびIRのスペクトル分析を行うと共に熱分析およびフィルム表面の接触角の測定を行った。それらの結果を、Figure 2~8 および Table VII, VIII に示した。

### 7.4.3.a IRスペクトル

KBr板上に形成したフィルムのIRを透過法により測定した。その結果をFigure 2に示す。ポリウレタンの会合状態を水素結合との関係より検討する研究は多数みられるが<sup>9)</sup>、Leeらによると、MDI/PTMO/BDO系ポリウレタンにおいては、 $\nu_{NH}$ のうち水素結合のないものは3450 cm<sup>-1</sup>、あるものは3295または3330 cm<sup>-1</sup>に吸収ピークを有する。室温付近の温度では水素結合をもつウレタン結合が圧倒的に多い<sup>10)</sup>。Entry 20のMDI/Me-15B/DDO系ポリウレタンの $\nu_{NH}$ は3477と3264 cm<sup>-1</sup>にみられる。前者はLeeらによる水素結合を形成しないN-Hの吸収、後者は水素結合を形成したN-Hの吸収位置とよく一致しており、この全ウレタン結合のポリマーにおいても水素結合の存在が認められる。Leeらは上記のポリマーで、ウレタン結合の $\nu_{C=O}$ のうち、水素結合を形成していないものは1732 cm<sup>-1</sup>に、形成しているものは1703 cm<sup>-1</sup>に吸収を示すとしている。Entry 20のウレタン結合の $\nu_{C=O}$ は1726 cm<sup>-1</sup>にみられるが、これは水素結合を形成していないものの吸収と思われる。水素結合を形成しているものに該当する吸収は明確には認められないが、1645 cm<sup>-1</sup>に最大値をもつPMeOZO鎖のアミドのブロードな $\nu_{C=O}$ の吸収に埋没していると考えられる。また、N-Hの水素結合の相手としてはこのPMeOZO鎖のアミ



**Figure 2.** IR spectra of polyurethanes; Entry 14, MDI/Me-15B/DDH; Entry 20, MDI/Me-15B/DDO; Entry 18, MDI/Me-15B/DAD.

ドのC=Oもある。PMeOZO鎖のNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Nの $\delta_{CH}$ の吸収は1479~1419 cm<sup>-1</sup>にみられる。

Entry 18のMDI/Me-15B/DAD系ポリウレタンにおいて、3450 cm<sup>-1</sup>のブロードな吸収は、Entry 20の3477 cm<sup>-1</sup>に比べて低波数であるが、ここに水素結合のないウレタン結合とウレア結合のN-H吸収が存在し、3270 cm<sup>-1</sup>付近の吸収は両者のN-Hの水素結合を形成したN-Hによるものと思われる。ウレタン結合の $\nu_{C=O}$ に関しては、水素

結合のない1727 cm<sup>-1</sup>の他に、1705 cm<sup>-1</sup>の肩として水素結合をもつC=Oによると思われる吸収が認められる。この水素結合の相手のN-Hは、ウレタンとウレアの両結合が関与するものと思われる。結局Entry 20と18では、水素結合による会合性に大きな差はなく、両者ともそれほど強くは凝集していないものと思われる。これは、DSCにおいて明確なT<sub>m</sub>の認められないのに対応している。

Entry 14のMD/Me-15B/DDH系ポリウレタンの $\nu_{NH}$ による吸収は3475 cm<sup>-1</sup>と3272 cm<sup>-1</sup>に存在し、水素結合の無いと思われる前者より、あると思われる後者の方が著しく強い。後者にはアシルセミカルバジド内のCONHNHCO結合のN-Hも存在すると思われるが、この大きな差はウレタンのN-HがこのアシルセミカルバジドのC=Oとかなり強い水素結合をもつためではないかと思われる。もちろん、アシルセミカルバジド結合同士の会合もあろう。ウレタン結合の $\nu_{C=O}$ のうち、1720 cm<sup>-1</sup>は水素結合のないもの、1703 cm<sup>-1</sup>は水素結合のあるものによると思われる。

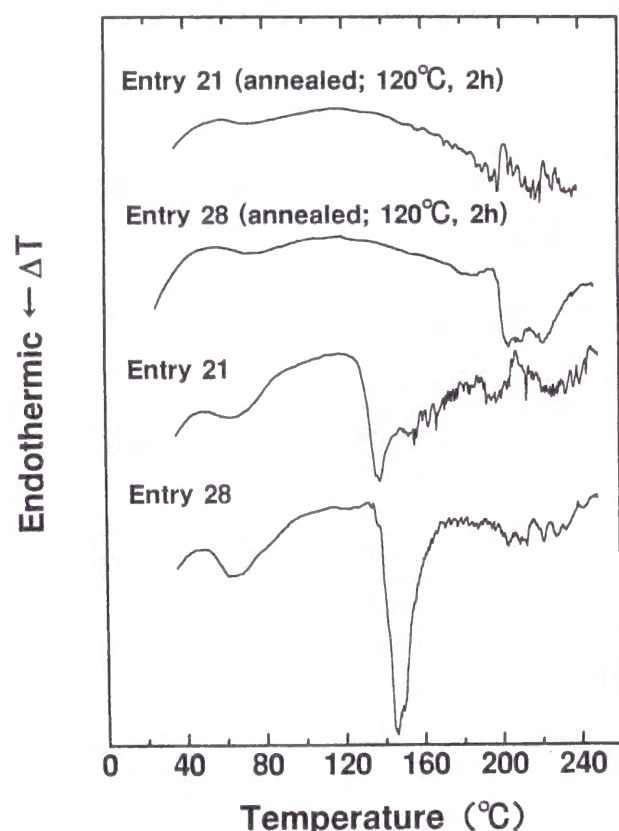
以上を考慮すると、このDDHを延長剤とするEntry 14は、三者のうちでは最も水素結合による会合の度合いが大きいとみられる。

#### 7.4.3.b 熱的性質

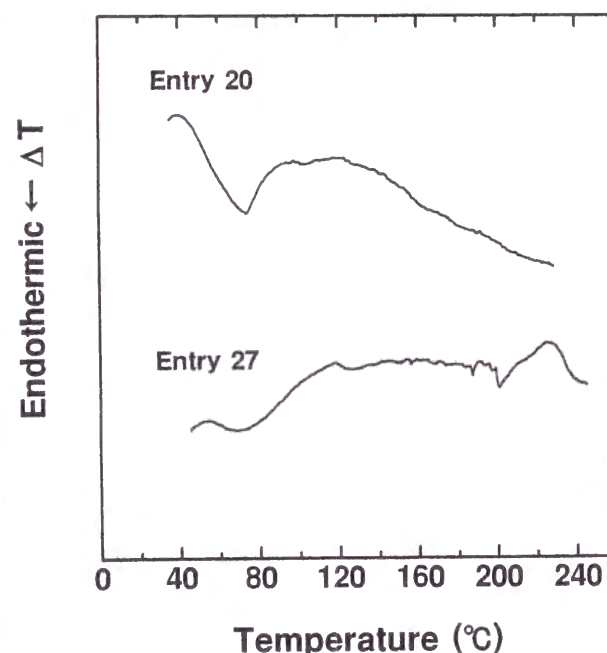
熱的性質としては、DSC (N<sub>2</sub>中)によりガラス転移点(T<sub>g</sub>)および融点(T<sub>m</sub>)、TGAおよびDTA (空气中)により熱分解温度(T<sub>d</sub>)を求めた。

まずDSCの結果について述べる。昇温速度は10℃/minであるが、必要に応じて120℃に2h保持した後5℃/minの速度で20℃まで温度を下げ、再昇温させて測定する方法も行った。Figure 3に、Me-31B/DDO系の全てウレタン結合によるポリウレタンのDSCを示した。Entry 21はMDI系、28はHDI系であるが、熱処理しないものはそれぞれ66.0℃および63.6℃に弱い吸熱ピーク、138℃および146℃に強い吸熱ピークを示した。POG単独のDSCを測定すると(90℃で熱処理)、Me-31Bでは63.0℃、Me-15Bでは57.5℃にT<sub>g</sub>が認められるので、Entry 21および28の66.0℃および63.6℃の吸熱は、PMeOZOセグメントのガラス転移によるものであろう。MDI、ポリ

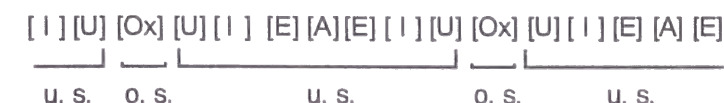
テトラメチレンオキシド (PTMO)、およびBDOから成るセグメント化ポリウレタンは140~170℃程度の範囲に $T_m$ を有し、これはハードセグメントの結晶領域にソフトセグメントが会合した混合相によるものである<sup>11)</sup>。Entry 21 と 28 のポリウレタンにおいてPMeOZOセグメントは、このポリエーテルセグメントに比べて更にウレタン結合と水素結合して会合しやすいと思われる。従って138℃と146℃の吸熱ピークは、MDIユニットとDDOユニットから成るセグメント (ウレタンセグメント; Figure 5) とPMeOZOセグメントの混合会合相による $T_m$ と考えられる。顕微鏡による肉眼観察で測定した $T_m$ は、それぞれ140~145℃および151~153℃であり、DSCによる値と良く一致した。Entry



**Figure 3.** DSC curves of polyurethanes synthesized using Me-31B and DDO; heating rate, 10°C/min; Entry 21, MDI/Me-31B/DDO; Entry 28, HDI/Me-31B/DDO.



**Figure 4.** DSC curves of polyurethanes synthesized using Me-15B and DDO; heating rate, 10°C/min; Entry 20, MDI/Me-15B/DDO; Entry 27, HDI/Me-15B/DDO.



o. s. : PMeOZO segment      u. s. : urethane segment

[I]: diisocyanate unit  
[Ox]: PMeOZO unit  
[U]: urethane bond  
[A]: alkylene unit  
[E]: extending bond; urethane, acylsemicarbazide, or urea

**Figure 5.** Sequence of segmented polyurethane.

28の方が21に比べて $T_m$ の値が高く、吸熱ピークも大きいですが、ジイソシアナート成分がHDIの方がMDIの場合よりもウレタンセグメントの規則性が良く、結晶化しやすいためであろう。この二試料を熱処理して昇温したところ、 $T_m$ による吸熱ピークが何れも消失した。これは、熱処理によりウレタンセグメントとPMeOZOセグメントの会合が解離して相分離し、その結果ウレタンセグメント同士の会合による結晶化がほとんど起こっていないことを意味する。延長剤が長鎖のDDOのため、ウレタンセグメントの凝集エネルギーと規則性が低下するためであろう。 $T_g$ は熱処理により、Entry 21は72.5℃、Entry 28は75.1℃にそれぞれ上昇した。PMeOZO鎖同士の結晶化の起こっていることが考えられる。PMeOZO鎖はポリエーテル等のソフトセグメントと異なり、アミド結合に起因して結晶性を有する<sup>12)</sup>。

Figure 4に示したように、DDO系ポリウレタンにおいてPMeOZO成分がMe-15Bになると、熱処理しない場合でも $T_m$ による吸熱ピークはほとんど認められなくなった。

PMeOZO鎖が短いために、ウレタンセグメントとの混合相を形成しにくくなったためとみられる。Entry 8は、PMeOZO鎖がMe-12Aと更に短いのに160~180℃付近に $T_m$ らしい吸熱が多少みられる。延長剤がBDOであって、ウレタンセグメントの結晶性がEntry 20よりも良好なためであろう。



DDHを用いたセグメント化ポリウレタンのDSCについてつぎに述べる。Figure 6にMDI/Me-31B/DDH系等のポリウレタンのDSCの結果を示した。Entry 17のセグメント化ポリウレタンでは、140℃に著しくシャープで深い吸熱ピークが認められるが、顕微鏡観察による融点は130~140℃なので、この温度は $T_m$ であろう。160~165℃にも弱い吸熱があって何等かの結晶組織の融解による可能性があるが詳細は明らかでない。185~227℃付近に弱い吸熱が認められるが、特に211~227℃は、Entry 14のポリマーを熱処理後の分解温度( $T_d$ ) (213℃)と良く対応していると共に、Figure 8のDTAにおける $T_d$  (225℃)とも一致しているので、 $T_d$ と考えて良い。このポリマーを熱処理した後昇温すると、 $T_m$ の吸熱ピークはほとんど消滅した。DDO系の場合と同様、相分離によるものであろう。 $T_g$ も熱処理により、65.0℃から75.0℃に上昇した。Entry 31のワンショット法ポリウレタンについて、未熱処理試料を測定したところ明確な $T_m$ は認められず、155~197℃に熔融から分解に至ると思われる、微小な吸熱が存在するのみとなった。セグメントの配列が不規則で会合組織を形成しにくいためであろう。PMeOZOセグメントの $T_g$ による77.5℃の吸熱ピークのほか、113℃にも吸熱ピークが存在するが、これはウレタンセグメントによる $T_g$ の可能性もある。

Figure 7にMe-15B/DDH系ポリウレタンのDSCを示した。Me-15B/DDO系ポリウレタンは、熱処理なしの場合でも $T_m$ の吸熱ピークはみられなかったが、DDOをDDHに置き換えるとMDI系 (Entry 14) では169℃に、HDI系 (Entry 25) では175℃に $T_m$ の吸熱ピークが出現した。顕微鏡観察による $T_m$ はそれぞれ、156~164℃および166~173℃であった。DDH系において存在するアシルセミカルバジド結合は、ウレタンセグメント同士でもPMeOZOセグメントとの間でも、水素結合による会合をおこしやすいと考えられる。従って、熱処理によって相分離した場合でも、ウレタンセグメント同士が会合して結晶組織を形成出来るものと思われる。Me-31B系と異なる傾向となるのは、相分離した系ではポリマー鎖中のウレタンセグメントの割合の高いほど結晶化しやすい

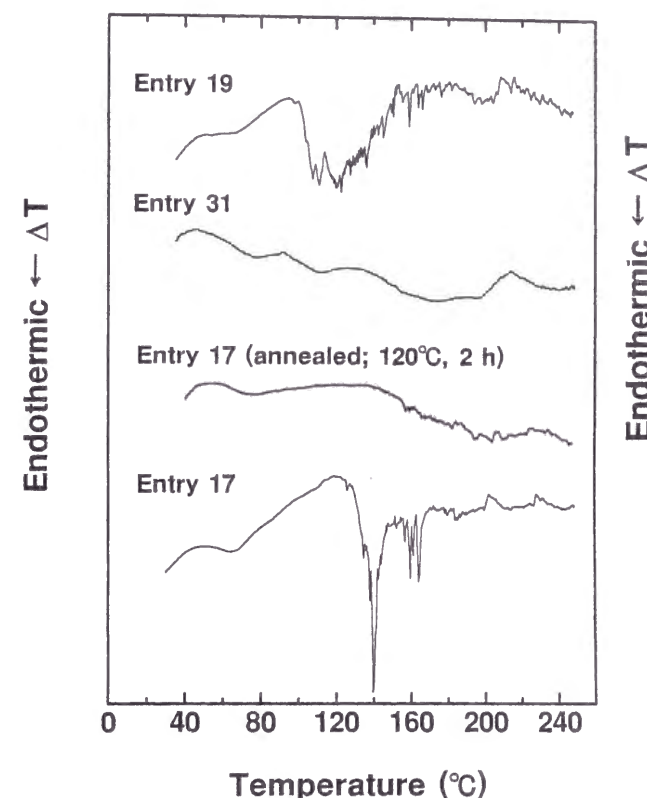


Figure 6. DSC curves of polyurethanes synthesized using MDI and Me-31B; heating rate, 10°C/min; Entry 19, MDI/Me-31B/DAD; Entry 17, MDI/Me-31B/DDH; Entry 31, MDI/Me-31B/DDH (one-shot).

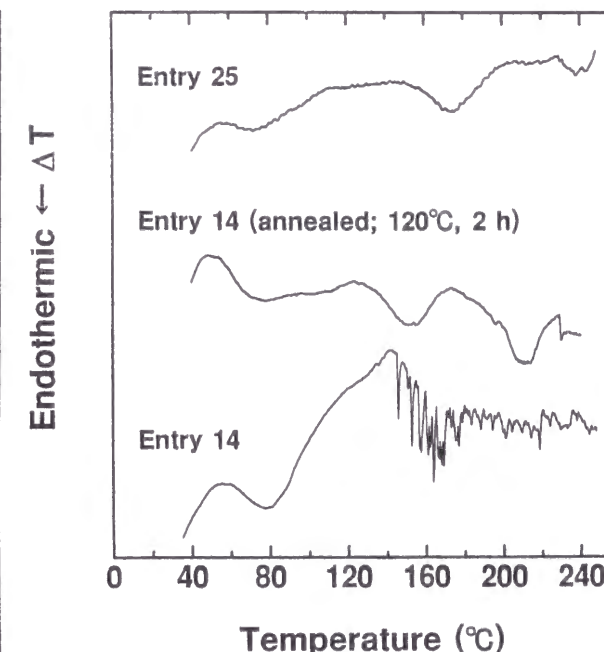


Figure 7. DSC curves of polyurethanes synthesized using Me-15B and DDH; heating rate, 10°C/min; Entry 14, MDI/Me-15B/DDH; Entry 25, HDI/Me-15B/DDH.

ためと思われる。MDI/BDO/PTMO系ポリウレタンでは、MDIとBDOから成るハードセグメントの割合の高いほど結晶性が向上する<sup>11)</sup>。Entry 14のPMeOZOセグメントによる $T_g$ は、Me-31B系の場合と異なり熱処理により、78.2℃から77.0℃に低下する。相分離したPMeOZO相の結晶性が、Me-31B系より低いためであろう。

Figure 6に、MDI/Me-31B系で延長剤としてDADを用いた場合 (Entry 19) の未熱処理試料のDSCを示したが、121℃付近にブロードで大きな吸熱ピークが認められる。顕微鏡観察では、105~130℃でポリマーが熔融するので、この吸熱は $T_m$ であろう。他の延長剤によるポリウレタンに比べて著しく値は低い、ウレタンセグメントの尿素結合の塩基性が高いので、非プロトン性のPMeOZO鎖と反発して混合相における凝集状態が弱くなっ

ているためと考えられる。この場合、  
90℃で2h熱処理すると $T_m$ は消滅した。また、MDI/Me-15B/DAD系(Entry 18)の場合は、未熱処理試料においても $T_m$ は見られなかった  
(Table VII)。

生成ポリマーの $T_d$ を熱重量分析  
(TGA)および示差熱分析(DTA)  
により求めたが、Figure 8にDDOおよびDDH系ポリウレタンの空気中におけるTGAおよびDTAの結果を示す。

Entry 20において、DTAの212℃の吸熱はTGAの変曲点と一致しており、  
ウレタン結合の開裂に基づく熱分解によるものであろう。全ウレタン結合のポリウレタンでは、熱分解は200℃付近のウレタン結合の開裂より始まることが知られている<sup>13)</sup>。DTAでは $T_m$ は観察されないが、これはDSCの結果と対応している。Entry 14では216.2℃に熱分解の吸熱が認められるが、この温度は全ウレタン結合のEntry 20のものと同様であって、アシルセミカルバジド結合が共存していてもウレタン結合の開裂から分解が始まることを示している。ウレア結合は300℃で解重合をおこすが<sup>14)</sup>、この結合を含むEntry 10, 18, 19, 34のポリマーも、190~200℃の分解はウレタン結合の解重合に起因すると思われる。アシルセミカルバジド結合は、ジヒドラジドとジカルボン酸クロリドから得られるポリヒドラジドのヒドラジド結合と類似しているが、相当するヒドラジド結合は250℃付近で熱脱水閉環がおこる<sup>15)</sup>。DDHによる延長ポリマーもこの構造を含むので脱水閉環の可能性はあるが、DTAおよびTGAからは

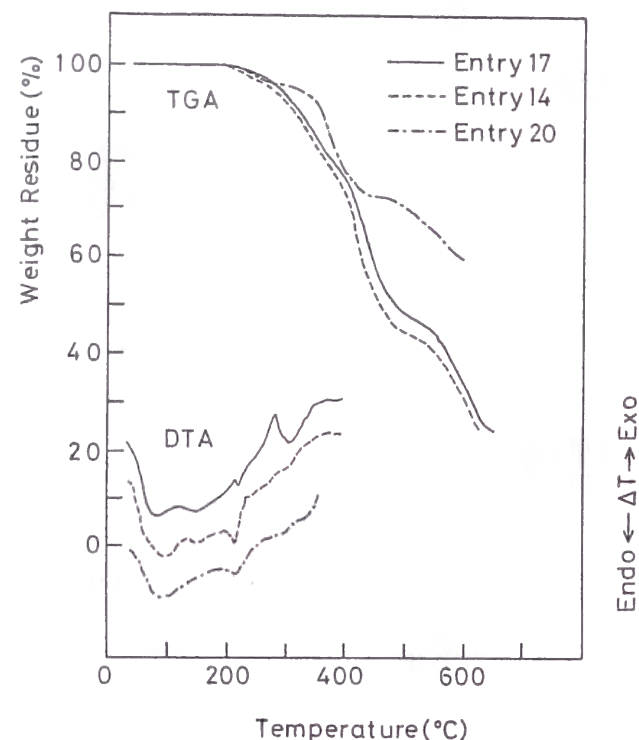


Figure 8. DTA and TGA curves of polyurethanes in air; heating rate, 10°C/min; Entry 14, MDI/Me-15B/DDH; Entry 17, MDI/Me-31B/DDH; Entry 20, MDI/Me-15B/DDO.

Table VII. Properties of Polyurethanes Synthesized using MDI<sup>a</sup>

POG	Extender	Entry	$T_g^b$ (°C)	$T_m^b$ (°C)	$T_d^c$ (°C)	Contact angle (deg)
Me-15B	DDH	14	78.2	169	216	71.2
			77.0	153	212 <sup>d</sup>	
Me-31B	DDH	17	65.0	140	225	73.0
			75.0	-	205 <sup>d</sup>	
Me-15B	DDH	30	73.9	170	206	75.4
Me-31B	DDH	31	77.5	155	174-220	80.0
Me-15B	ADH	23	weak	135-167	181	25.6
Me-31B	ADH	24	77.2	117	212	34.5
Me-15B	DDO	20	75.4	-	212	39.5
Me-31B	DDO	21	66.0	138	192	54.1
			72.5	-	199 <sup>d</sup>	
Me-12A	BDO	8	81.1	-	186	32.5
Me-15B	DAD	18	74.5	-	191	87.2
			77.9	-	197 <sup>e</sup>	
Me-31B	DAD	19	66.4	112-121	194	85.1
			70.5	-	- <sup>e</sup>	
Me-12A	DAH	10	71.2	-	192	45.6

- a) Synthetic method: continuous method(one-pot method) except Entries 30 and 31(one-shot method).  
b) Determined by differential scanning calorimetry(DSC).  
c) Decomposition temperature determined by differential thermal analysis(DTA) and thermogravimetric analysis(TGA).  
d) Annealed at 120°C for 2 h.  
e) Annealed at 90°C for 2 h.

これは認められなかった。Entry 17の場合、225℃の熱分解による吸熱はかなり弱い、これはEntry 14に比べてPMeOZO鎖が長いためであろう。また153℃を中心としたブロードな吸熱はDSCの $T_m$ (140, 165℃)と一致している。



**Table VIII.** Properties of Polyurethanes Synthesized using HDI<sup>a</sup>

POG	Extender	Entry	T <sub>g</sub> <sup>b</sup> (°C)	T <sub>m</sub> <sup>b</sup> (°C)	T <sub>d</sub> <sup>c</sup> (°C)	Contact angle (deg)
Me-15B	DDO	27	70.6	—	188	44.1
Me-31B	DDO	28	63.6	146	196	58.3
			75.1	—	203 <sup>d</sup>	
Me-15B	DDH	25	72.6	175	215	72.4
Me-31B	DDH	26	64.8	158	221	75.6

a) Synthetic method: continuous method.

b) Determined by differential scanning calorimetry(DSC).

c) Decomposition temperature determined by differential thermal analysis(DTA) and thermogravimetric analysis(TGA).

d) Annealed at 120°C for 2 h.

#### 7.4.3.c 接触角

DMF 溶液からガラス面上に 50°C で形成したポリウレタンフィルムの、水に対する接触角を測定した。生成したフィルムは強度が充分でなくガラス面からはく離出来なかったので、空気側の接触角のみを測定した。PMeOZO鎖は極性が大きくガラス面との親和性の高いことが知られている<sup>16)</sup>。本研究で合成したポリマーの延長剤ユニットが長鎖アルキレンを含む場合には、PMeOZO鎖がガラス面上に存在しやすくアルキレン鎖がこれと相分離すれば、アルキレン鎖は空気側に移動しやすくなるであろう。ガラス面上に形成した POG (Me-31B) フィルムの空気側の接触角は 22.0° であるが、ポリウレタンの接触角は何れもこれより高い値となり、疎水部分が多かれ少なかれ空気側に移動していることが認められた。概して延長剤ユニットが長鎖アルキレンを含む場合にはこの傾向が著しいが、更にその種類によって値は大きく異なる。長鎖アルキレンを含むポリウレタンについて比較すると、DAD>DDH>DDO の順に接触角は大となった。延長剤ユニットの長鎖アルキレン鎖の炭素数は等しいので、アルキレン鎖両端の結合の種類が重要な意味をもつと思われる。これらの結合が影響する因子としては二つ考えられる。一つはガラス面上の PMeOZO との親和性、もう一つはガラ

ス面との親和性である。何れも、親和性の低い方がウレタンセグメント中の長鎖アルキレン鎖が空気中に移動しやすくなる。PMeOZO鎖との親和性の低いものは未熟処理試料の融点も低いと考えられるが、確かに DAD を用いたものは、T<sub>m</sub> が格段に低いと同時に空気側の接触角は最も高い。しかし DDH と DDO を比較すると、ポリウレタンの T<sub>m</sub> はほぼ同程度であるのに接触角は後者によるものが著しく低い。3 種類の結合のガラスとの親和性を比較したデータは見られないが、ガラス表面は負に帯電しているので。結合の塩基性の強いものは親和性が低いとすれば、両者の親和性の強さは、ウレタン結合>アシルセミカルバジド結合>ウレア結合、と思われる。実際に空気側の接触角の大きさは逆の順になっているので、ガラス表面との親和性も意味を持つと考えられる。

延長剤のアルキレン鎖が短鎖の場合 (DAH, BDO, ADH) は、長鎖の場合に比べて接触角は低下する。PMeOZO鎖の影響が増したためであろう。

POG ユニットの Me-15B と Me-31B を比較すると、延長剤が DAD の場合を除いては、接触角は Me-31B を有する方が大きいという結果となった。親水性の PMeOZO の鎖長の長い方が接触角は低くなっても良いように思われるが、それと反する結果となるのは、ポリウレタン内の PMeOZO鎖は、Me-15B よりも Me-31B の方がガラス面との親和性が大きいためではないかと考えられる。

血液適合性材料において、親水性表面は血液タンパクの吸着を抑制するが<sup>17)</sup>、他方疎水性グラフト鎖はアルブミン吸着を促進して抗血栓性を高めることが知られており<sup>18)</sup>、その場合水への接触角が 80~110° 程度が良好であるという報告がある<sup>19)</sup>。従って本研究の延長剤および PMeOZO鎖の種類による接触角の高低は、血液適合性材料としてみた場合でもそれぞれに意義があるのではないと思われる。

ワンショット法ポリウレタン (Entry 30, 31) は、相当するセグメント化ポリウレタン (Entry 14, 17) に比べて少し接触角は大きくなる。延長剤のアルキレン鎖長が短くなると接触角は低下し、PMeOZO鎖が空気側に出やすくなることを示しているが、特に ADH の場合にそれが著しく Me-31B 自体の接触角にかなり接近している場合がある (Entry 23, 24)。



## 7.5 結 論

親水性のPOG、およびMDIとHDI、疎水性延長剤の組み合わせを基に、プレポリマーの分離を経由する二段法、および *in situ* で鎖延長する連続法によりセグメント化ポリウレタンを合成した。鎖延長剤としてはDDO、DAD、およびDDHを用いたが、 $M_n$  は MDI/DDH 系が最も高く、最高23640のポリマーが得られた。

物性は連続法からのポリマーについて測定した。IRスペクトルによると、ウレタン結合、アシルセミカルバジド結合、ウレア結合が、それぞれ水素結合により会合していることが認められた。熱的性質としては、 $T_m$ 、 $T_g$ 、および $T_d$  (分解温度) を測定した。Me-31B系では、熱処理(120℃)しないものの $T_m$ は120~160℃程度であるが、熱処理すると $T_m$ は消失した。MDIと延長剤から成るウレタンセグメントは、PMeOZOセグメントと会合して結晶組織を形成するが、相分離するとウレタンセグメントのみでは結晶化しにくくなるものと推定した。Me-15B系では、DDH使用の場合を除くと、未熱処理試料でも $T_m$ を示さない。

ガラス面に作製したフィルムの接触角の値は、延長剤の種類によって異なり、DAD>DDH>DDOの順となった。疎水性の長鎖アルキレン鎖が、親水性でガラス面に親和しやすいPMeOZO鎖と相分離して空気側に移動し、その度合いはこの接触角と同じ順であると推察される。

## 7.6 文 献

- 1) (a) S. Kobayashi and T. Saegusa, in K. Ivin and T. Saegusa eds. "Ring-Opening Polymerization", Elsevier Applied Science Publishers, Essex, England, 764 (1984). (b) S. Kobayashi, *Prog. Polym. Sci.*, **15**, 751 (1990).
- 2) S. Kobayashi, T. Igarashi, Y. Moriuchi, and T. Saegusa, *Macromolecules*, **19**, 535 (1986).
- 3) S. Kobayashi, H. Uyama, Y. Narita, and J. Ishiyama,

*Macromolecules*, **25**, 3232 (1992).

- 4) S. Kobayashi, E. Masuda, S. Shoda, and Y. Shimano, *Macromolecules*, **22**, 2878 (1989).
- 5) C. I. Simionescu, G. David, A. Ioanid, V. Paraschiv, G. Riess, and B. C. Simionescu, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **32**, 3123 (1994).
- 6) (a) Günter Oertel: *Polyurethane Handbook*, Macmillan Publishers. Co., New York (1985). (b) 岩田敬治編、ポリウレタン樹脂ハンドブック、日刊工業新聞社、東京(1987)。
- 7) H. Witte and W. Seeliger, *Liebigs Ann. Chem.*, 996 (1974).
- 8) C. D. Eisenbach and H. Nefzger, in H. R. Kricheldorf ed. *Handbook of Polymer Synthesis, Part A*, Marcel Dekker, Inc., New York, 685 (1992).
- 9) (a) M. M. Coleman, K. H. Lee, D. J. Skrovanek, and P. C. Painter, *Macromolecules*, **19**, 2149 (1986). (b) D. J. Skrovanek, S. E. Howe, P. C. Painter, and M. M. Coleman, *Macromolecules*, **18**, 1676 (1985). (c) R. W. Seymour and S. L. Cooper, *Macromolecules*, **6**, 48 (1973). (d) J. C. West and S. L. Cooper, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, No.60, 127 (1977). (e) W. J. MacKnight and M. Yang, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, No.42, 817 (1973). (f) C. P. Christenson, M. A. Harthcock, M. D. Meadows, H. L. Spell, W. L. Howard, M. W. Creswick, R. E. Guerra, and R. B. Turner, *J. Polym. Sci., -Phys.*, **24**, 1401 (1986).
- 10) H. S. Lee, Y. K. Wang, and S. L. Hsu, *Macromolecules*, **20**, 2089 (1987).
- 11) J. A. Miller, S. B. Lin, K. K. S. Hwang, K. S. Wu, P. E. Gibson, and S. L. Cooper, *Macromolecules*, **18**, 32 (1985).

- 12) (a) K. Ishizu, T. Fukutomi, and T. Kakurai, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21** 405 (1983). (b) K. Ishizu, S. Ishikawa, and T. Fukutomi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 445 (1985). (c) S. Ishikawa, K. Ishizu, and T. Fukutomi, *Polym. Bull.*, **16**, 223 (1986).
- 13) S. Boufi, M. N. Belgacem, J. Quillerou, and A. Gandini, *Macromolecules*, **26**, 6706 (1993).
- 14) J. M. Richards, W. H. McClennen, H. L. C. Meuzelaar, D. E. Gregonis, W. M. Reichert, and M. A. Helle, *Macromolecules*, **18**, 496 (1985).
- 15) A. H. Frazer, W. Sweeny, and F. T. Wallenberger, *J. Polym. Sci., Part A*, **2**, 1157 (1964).
- 16) S. Shoda, E. Masuda, M. Furukawa, and S. Kobayashi, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **30**, 1489 (1992).
- 17) (a) Y. Mori, S. Nagaoka, H. Takiuchi, T. Kikuchi, N. Noguchi, H. Tanzawa, and Y. Noishiki, *Trans. Am. Soc. Artif. Int. Organs*, **28**, 459 (1982). (b) A. S. Chawla, in E. Piskin ed., *Polymeric Biomaterials*, 1986. (c) K. D. Park, T. Okano, C. Nojiri, and S. W. Kim, *J. Biomed. Mater. Res.*, **22**, 977 (1988). (d) K. Fujimoto, H. Tadokoro, M. Minato, and Y. Ikada, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **62**, 736 (1990).
- 18) (a) M. S. Munro, A. J. Quattrone, S. R. Ellsworth, P. Kulkarni, and R. C. Eberhart, *Trans. Am. Soc. Artif. Int. Organs*, **27**, 499 (1981). (b) M. S. Munro, R. C. Eberhart, N. J. Maki, B. E. Brink, and W. J. Fly, *Am. Soc. Artif. Intern. Organs J.*, **6**, 65 (1983). (c) T. G. Grasel, J. A. Pierce, and S. L. Cooper, *J. Biomed. Mater. Res.*, **21**, 815 (1987).

- 19) M. Kober and B. Wesslén, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **30**, 1061 (1992).

## 第8章 ポリ〔エチレン-*c o*-(酢酸ビニル)-*g*-(2-アルキル-2-オキサゾリン)〕の合成と抗血栓性

### 8.1 要 旨

ポリエチレン主鎖にポリ(*N*-アシルエチレンイミン)グラフト鎖を有するグラフト共重合体を得る目的で、ポリ〔エチレン-*c o*-(酢酸ビニル)-*g*-(2-アルキル-2-オキサゾリン)〕(4)を合成した。まず、ポリ〔エチレン-*c o*-(酢酸ビニル)〕(1)を部分ケン化して、水酸基をもつポリマー(2)とした。つぎに、2をトシル化またはプロモアセチル化してマクロ開始剤(3a, 3b)を得た。マクロ開始剤により2-メチル-2-オキサゾリンまたは2-エチル-2-オキサゾリンのカチオン開環重合を行い、グラフト共重合体を合成した。生成物は再沈殿により分離した。グラフト共重合の際、2-オキサゾリン類のホモポリマーが生成した。これは連鎖移動によると思われるが、モノマーのグラフト効率は最高50%であった。グラフト共重合体4の抗血栓性をkinetic法により検討したところ、グラフト前のポリマー(2)に比べてこの性質が向上することが認められた。

### 8.2 緒 言

2-オキサゾリン類およびその他の環状イミノエーテルモノマーの重合化学は、この20年間で大きく進展した。2-アルキル-2-オキサゾリン(ROZO)のカチオン開環重合によりポリ(*N*-アシルエチレンイミン)が生成するが、それらを更に加水分解すると直鎖のポリ(*N*-アシルエチレンイミン)<sup>1)</sup>が得られる。2-オキサゾリン類についての詳細な研究により、つぎのような特性が見出された<sup>2)</sup>。1) 重合はスルホン酸アルキルまたはハロゲン化アルキルにより開始できる、2) 生長反応は高度にリビング的である、3) 生成するポリ(*N*-アシルエチレンイミン)は、アシル基の特質に応じて親水、または疎水性となる。これらの特性に基づいて、2-オキサゾリン類の多様なブロックおよびグラフト共重合体が合成されている<sup>1,2)</sup>。たとえば2-オキサゾリン類からのグラフト共重合体としては、ポリ〔スチレン-*g*

- (2-メチル-2-オキサゾリン)〕<sup>3,4)</sup>、ポリ〔ブタジエン-*g*-(2-メチル-2-オキサゾリン)〕<sup>5)</sup>、ポリ〔塩化ビニル-*g*-(2-メチル-2-オキサゾリン)〕<sup>6)</sup>、ポリ〔(2-フェニル-2-オキサゾリン)-*g*-(エチレンオキシド)〕<sup>7)</sup>、セルロースジアセタート-*g*-ポリ(2-アルキル-2-オキサゾリン)<sup>8)</sup>、およびポリ〔メタクリル酸メチル-*g*-(2-オキサゾリン)〕<sup>9)</sup>等が報告されている。著者等はまた、主鎖とグラフト鎖の両方にポリ(2-オキサゾリン)セグメントを有するグラフト共重合体を合成し、これらは表面張力値( $\gamma$ )より、良好な界面活性材としての性質を示した<sup>10)</sup>。本章では、2-オキサゾリン類からのグラフト共重合体の応用研究の一環として<sup>3-5,7-10)</sup>、主鎖としてポリ〔エチレン-*c o*-(酢酸ビニル)〕(ポリ(E-*c o*-VAc))、グラフト鎖としてポリ(2-アルキル-2-オキサゾリン)(PROZO)鎖を有するグラフト共重合体を合成し、生成物の抗血栓性について検討した結果について述べる。本研究の主たる目的は、ポリ(*N*-アシルエチレンイミン)のグラフト鎖を導入することにより、ポリエチレンの表面特性を改質しようとするものである。

### 8.3 実 験

#### 8.3.1 原料および試薬

2-メチル-2-オキサゾリン(MeOZO)(Aldrich Co.)および2-エチル-2-オキサゾリン(EtOZO)(Dow Chemical Co.より提供)は、窒素下モレキュラーシーブで乾燥した後蒸留した。プロモアセチルクロリドおよび溶媒類は市販品を乾燥後蒸留した。*p*-トルエンスルホンクロリド(TsCl)は市販品を再結晶して使用した。

ポリ(E-*c o*-VAc)1( $M_n=15600$ )およびケン化ポリマー(2-5)は、日本合成化学(株)の提供を受けた。1の元素分析値: C, 69.30; H, 10.31。この値より計算すると、E/VAc=71.7/28.3となる。2-5の元素分析値: C, 63.23; H, 10.59。この値より計算すると、E/VA(ビニルアルコール)/VAc=38.0/61.0/0.4となる。1の<sup>1</sup>H NMRスペクトル(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)では、E-VAcダイアドによるアセチルシグナルが $\delta$ 1.80に、VAc-VAcダイアドによるアセチルシグナルが $\delta$



1.88に見られ<sup>11)</sup>、これらのシグナル比は71.4/28.6であるが、元素分析値による値とよく一致している。

### 8.3.2 ポリ(E-co-VAc) (1) の部分ケン化

1のケン化によるポリマー**2-3**の合成の典型的方法をつぎに示す。1(44.40 g)のメタノール(260 mL)溶液とNaOH(0.34 g)のメタノール(30 mL)溶液を混合して、かき混ぜながら50 min 還流加熱する。反応後、粘性の高いポリマー相がメタノール相から分離するが、これを冷却して固化したものをろ過し、メタノール、水、メタノールの順で洗浄した後50℃で真空乾燥して固形のポリマー**2-3**(27.74 g)を得る。元素分析値：C, 70.95; H, 11.36。この値より、E/VA/VAc=38.0/61.0/0.4となる。従って、アセタート基のケン化率は44.9%である。**2-3**の<sup>1</sup>H NMRスペクトル(ピリジン)は、アセチル基のシグナルを $\delta$ 2.03に、主鎖のメチレン基のシグナルを $\delta$ 1.23に示した。これら2シグナルの積分比より、E/VA/VAc=71.7/13.6/14.6となり、元素分析値による値と一致した。

### 8.3.3 ケン化ポリマー(2)のトシル化

トシル化ポリマー**3a-2**を合成する典型的方法をつぎに示す。TsCl(2.13 g)を含むピリジン(120 mL)にポリマー**2-3**(8.00 g)を窒素下0~2℃で加え攪拌すると、8 h 後には均一溶液となるが、合計で25 h 攪拌する。反応液を大量の水に加えて沈殿するポリマーをCHCl<sub>3</sub>に溶解し、NaHCO<sub>3</sub>水溶液と水で洗浄した後、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で乾燥する。CHCl<sub>3</sub>溶液をヘキサンに投入して生成する沈殿をCHCl<sub>3</sub>(溶媒)/ヘキサン(非溶媒)より再沈殿精製して真空乾燥し、白色固形の**3a-2**(6.42 g)を得た。元素分析によるS%2.96より、E/トシラートユニット/VA/VAc=71.7/4.2/8.5/15.6となり、トシル化率は33.1%であった。**3a-2**の<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>)における芳香族プロトン(4H,  $\delta$ 7.28~7.89, A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>型四重線)とメチレンプロトン( $\delta$ 1.23)

に基づいて組成を求めると、E/トシラートユニット/VA/VAc=71.7/3.8/8.9/15.6であり、上の結果と良く一致している。

### 8.3.4 ケン化ポリマー(2)のプロモアセチル化

典型的例として**3b-2**の合成について示す。ジメチルアセトアミド(DMAc)(70 mL)とポリマー**2-2**(3.03 g)の溶液にプロモアセチルクロリド(0.91 g)を加え、40℃で4 h 攪拌する。反応混合液を大量の水に加えて沈殿する白色ポリマーをCHCl<sub>3</sub>に溶解し、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で乾燥する。CHCl<sub>3</sub>溶液をヘキサンに投入して生成する沈殿を真空乾燥した後、CHCl<sub>3</sub>(溶媒)/ヘキサン(非溶媒)より再沈殿精製して真空乾燥し、白色固形の**3b-2**(2.95 g)を得た。元素分析によるBr%8.21より、E/プロモアセタートユニット/VA/VAc=71.7/4.5/9.1/14.7となり、プロモアセチル化率は33.1%であった。

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>)におけるプロモアセチルプロトンの二重線( $\delta$ 3.83, 4.05)と主鎖のメチレンプロトン( $\delta$ 1.22)のシグナルに基づいて組成を求めると、E/プロモアセタートユニット/VA/VAc=71.5/5.1/8.5/14.7であり、元素分析の結果と良く一致している。

### 8.3.5 グラフト共重合

**3a**と**3b**を用いる共重合は同様の方法で行った。典型的例として、**4a-10**の合成について示す。ガラス製アンプルに、ポリマー**3a-3**(0.59 g)、PhCN(21.6 mL)、およびEtOZO(1.55 g)を窒素下で入れ、封管して100℃に13 h 加熱する。反応混合液を真空中で40℃で5 mL まで濃縮したものにCHCl<sub>3</sub>(6 mL)を加え、混合液を大量のヘキサンに加えて析出する沈殿をろ過してヘキサンで洗浄し乾燥すると、グラフト共重合体とEtOZOのホモポリマーの混合物(2.10 g)が得られる。この混合物をTHF(5 mL)に溶解し、飽和食塩水に投入して生ずる白色固形ポリマーをろ取して水で洗浄した後、真空

乾燥する。生成物を、THF（溶媒）／飽和食塩水（非溶媒）で再沈殿後乾燥して、グラフト共重合体（**4a-10**）の粗生成物 0.53 g を得る。これを更に、CHCl<sub>3</sub>（溶媒）／ヘキサン（非溶媒）より再沈殿後真空乾燥してガム状固形物 0.42 g を得た。以上の乾燥操作は全て室温で行った。

再沈殿後の食塩水相を減圧濃縮してCHCl<sub>3</sub>で抽出し、CHCl<sub>3</sub>溶液をNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で乾燥して減圧乾固すると、主としてPEtOZOから成るポリマー固形物 1.45 g を得た。

### 8.3.6 抗血栓性試験

kinetic 法<sup>12)</sup>の一般的操作法について示す。ポリマー試料（0.3 g）を溶媒（グラフト共重合体 **4** に対してはCHCl<sub>3</sub>、ケン化ポリマー **2** に対してはDMAc）（3 mL）に溶解する。時計皿（直径 7.5 cm）の中央部にポリマー溶液を置き、溶媒を蒸発させて直径 2.5～3.0 cm のフィルムをガラス上に形成させる。この時計皿を 37℃ に保ち、雑種成犬（オス）の新鮮なACD血液（0.25 mL）をフィルム上に置く。この血液に、CaCl<sub>2</sub>水溶液（0.1 mol/L）（0.025 mL）を加えて、所定時間後生成した血栓を採取し 35% ホルマリンで処理した後水で洗浄する。血栓中の水を吸い取り紙で圧縮して除去し秤量する。フィルムの無いガラス表面に形成される血栓の最大量を基準として、血栓形成量を百分率で示す。試料フィルム上に形成される相対血栓量（%）と時間との関係をプロットする（Figure 1~3）。

### 8.3.7 生成物の分析

<sup>1</sup>H NMRスペクトルは日立R-20B型 NMR分光計（60 MHz）により測定した。IRスペクトルは日立EPiG31型分光光度計により測定した。ゲル透過クロマトグラフィ（GPC）分析は、JASCO TRIROTORにより、RI 検出器を用いてつぎの条件により測定した：カラム、Shodex A804；溶媒、CHCl<sub>3</sub>；流速、1 mL/min。GPCによる分子量決定の標準物質としてはポリスチレンを用いた。

## 8.4 結果と考察

### 8.4.1 ポリ〔エチレン-*c o*-(酢酸ビニル)-*g*-(2-アルキル-2-オキサゾリン)〕(**4**)の合成法

著者等は初め、ポリエチレンの表面を改質するため、ポリ（*N*-アシルエチレンイミン）のグラフト鎖を導入したいと考えたが、具体的合成法の面で障害があった。しかしポリ（*E*-*c o*-VAc）であれば入手しやすいポリマーで、既にポリエチレン主鎖が存在しており、2-オキサゾリンの重合開始のためにトシル基またはプロモアセチル基を容易に導入できる利点がある。従ってこの共重合体を本研究の出発物質として用いることにした。ポリ〔エチレン-*c o*-(酢酸ビニル)-*g*-(2-アルキル-2-オキサゾリン)〕（ポリ（*E*-*c o*-VAc-*g*-ROZO））（**4**）の合成法を Scheme 1 に示した。

Scheme 1

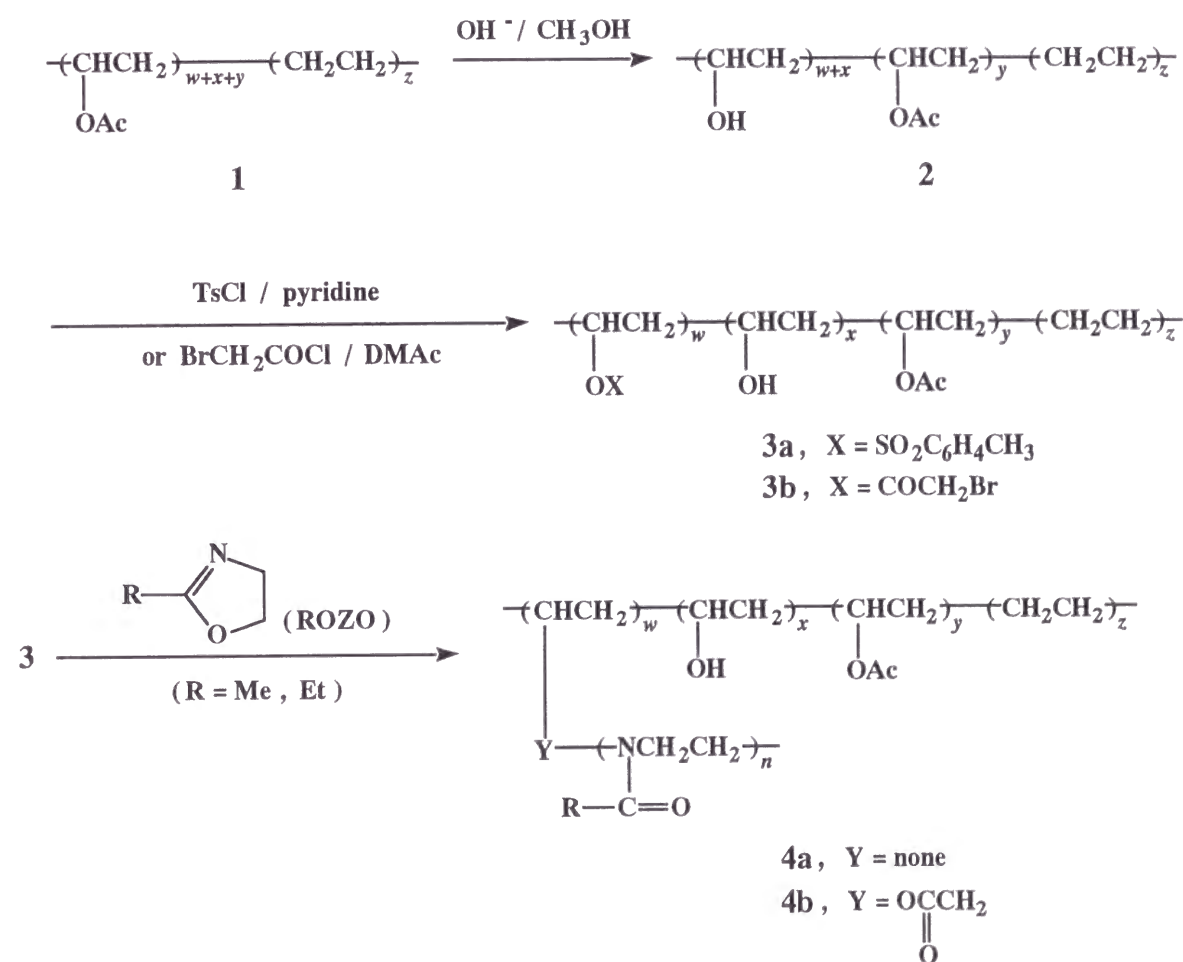


Table I. Saponification of E/VAc Copolymer(1) to Polymer 2

Saponification <sup>a</sup>						Product(2)				
Copolymer(1)		NaOH (g)	MeOH (mL)	[NaOH] <sub>0</sub>		Sample code	Yield (%)	C <sup>c</sup> (%)	H <sup>c</sup> (%)	VA (mol%)
g	(VAc, unit mol)			[VAc] <sub>0</sub>						
20.56	(0.130)	1.59	150	0.30	240	2-1	12.53	73.35	12.04	26.5 <sup>d</sup>
21.29	(0.135)	0.17	160	0.03	90	2-2	14.10	71.09	11.58	13.6 <sup>d</sup>
44.40	(0.282)	0.34	290	0.03	50	2-3	27.74	70.95	11.36	12.7 <sup>d</sup>
20.02	(0.127)	0.05	140	0.01	40	2-4	14.58	69.31	11.79	4.4 <sup>e</sup>
—	—	—	—	—	—	2-5 <sup>b</sup>	—	63.23	10.59	61.6 <sup>f</sup>

- a) Composition of 1: E/VAc = 71.7/28.3; solvent, methanol; temp., reflux temp. of methanol.  
b) Supplied as hydrolyzed form; E/VA/VAc = 38.0/61.6/0.4.  
c) Obtained by elemental analysis.  
d) Calculated by C(%) in product polymer.  
e) Determined by 1H NMR spectroscopy.  
f) Calculated from C and H(%) in the product polymer.

Table II. Tosylation of Polymer 2 to Polymer 3a

Tosylation <sup>a</sup>						Product( <b>3a</b> )			
Polymer <b>2</b>			TsCl (g)	Pyridine (mL)	[TsCl] <sub>0</sub>	Sample code	Yield (g)	S <sup>b</sup> (%)	Tosylated <sup>c</sup> unit (mol%)
Sample code	g	(VAc, unit mol)			[VA] <sub>0</sub>				
<b>2-1</b>	4.00	(0.032)	6.76	70	1.10	<b>3a-1</b>	6.58	8.62	17.8
<b>2-3</b>	8.00	(0.026)	2.13	120	0.43	<b>3a-2</b>	6.42	2.96	4.2
<b>2-4</b>	7.00	(0.007)	2.76	112	2.01	<b>3a-3</b>	4.76	1.46	2.1

- a) Reaction at 0-2 °C for 25 h.  
b) Obtained by elemental analysis.  
c) Calculated from S(%) in the product polymer.



Table III. Bromoacetylation of Polymer 2 to Polymer 3b

Bromoacetylation <sup>a</sup>					Product(3b)		
Polymer 2							
Sample code	g	(VAc, unit mol)	BAC (g)	DMA (mL)	[BAC] <sub>0</sub>		Tosylated <sup>c</sup> unit (mol%)
						[VA] <sub>0</sub>	
2-5	4.42	(0.071)	12.40	100	1.11	3b-1	57.3
2-2	3.03	(0.011)	0.91	70	0.53	3b-2	4.5
2-4	4.00	(0.004)	1.07	100	1.70	3b-3	1.3

a) Reaction at 40 °C for 4 h.

b) Obtained by elemental analysis.

c) Calculated from Br(%) in the product polymer.

8.4.2 ポリ[エチレン-*c o*- (酢酸ビニル)] (1) の部分ケン化

用いたポリ[エチレン-*c o*- (酢酸ビニル)] (ポリ(E-*c o*-VAc)) (1) のユニット組成は、E/VAc=71.7/28.3 ( $M_n=15600$  (VPO)) である。1 のケン化は、メタノール中でNaOHと共に還流加熱して行い、ビニルアルコール(VA)ユニットを有するポリマー2を得た。ケン化の度合いはNaOH/VAc比で概略的に調節した(Table I)。反応後の後処理により、ポリマー2が白色粉末(コード2-1)または白色固形物(コード2-2~2-4)として得られる。

## 8.4.3 ケン化ポリマー(2)のトシル化またはプロモアセチル化によるマクロ開始剤(3)の合成

ケン化ポリマー2のトシル化は、ピリジン中 *p*-トルエンスルホニルクロリドと0~2℃、25h反応させて行った。生成物(3a)に導入されたトシル基は17.8~2.1ユニットモル%であった(Table II)。生成ポリマー(3a-1~3a-3)は全て、透明で柔軟性のある物質で、CHCl<sub>3</sub>またはPhCNに可溶である。

2のプロモアセチル化は、ジメチルアセトアミド(DMAc)中プロモアセチルクロリドと40℃で4h反応させて行い、プロモアセチル基の含有率が57.3~1.3ユニットモル%のポリマー(3b)を得た(Table III)。ポリマー3bも柔軟性物質で、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、CHCl<sub>3</sub>、PhCN、およびDMAc等の有機溶媒に可溶である。

## 8.4.4 マクロ開始剤への2-オキサゾリン類のグラフト

ポリマー3aまたは3bのトシラート基またはプロモアセタート基により、EtOZOまたはMeOZOのカチオン開環重合を行った。重合は全て均一状態で進行し、モノマーは完全に消費された(Table IVおよびV)。

重合に際して、グラフト共重合体と共にEtOZOまたはMeOZOのホモポリマーが生成したが、これは連鎖移動反応によるものと思われる。ホモポリマーの存在はGPCにより確

Table IV. Graft Copolymerization of 2-Alkyl-2-oxazoline(ROZO) onto Polymer 3a<sup>a</sup>

Graft copolymerization						Graft copolymer(4a)							
Initiator polymer (3a)		ROZO <sup>b</sup>		[ROZO] <sub>0</sub>	Yield of polymer mixture <sup>c</sup>	Sample Code	Iso-lated yield (g)	Elemental analysis		Grafted ROZO, mol/ X, mol		Grafts efficiency (%)	Resi- dual OTs, mole/ X, mol
Code	g	R	g	[X in 3a] <sub>0</sub>	(g)			N (%)	S (%)	A <sup>e</sup>	B <sup>f</sup>		
3a-2	0.60	Et	0.46	8.4	1.00	4a-1	0.37	1.43	0.18	1.07	1.49	12.8	0.06
3a-2	0.60	Et	1.07	19.6	1.60	4a-2	0.35	3.13	0.16	2.70	3.01	13.8	0.06
3a-2	0.60	Et	1.46	26.6	2.02	4a-3	0.55	4.31	0	4.13	4.52	15.5	0
3a-2	0.60	Et	2.20	40.0	2.76	4a-4	0.39	5.09	0.13	5.35	5.79	13.4	0.06
3a-2	0.60	Me	0.75	15.9	1.30	4a-5	0.36 <sup>d</sup>	-	-	-	-	-	-
3a-2	0.60	Me	1.22	52.0	1.75	4a-6	0.32 <sup>d</sup>	-	-	-	-	-	-
3a-3	0.60	Et	0.43	15.8	0.98	4a-7	0.45	0.66	0.24	1.02	-	6.5	0.16
3a-3	0.60	Et	0.65	23.9	1.19	4a-8	0.52	0.90	0.15	1.41	1.17	5.9	0.10
3a-3	0.59	Et	0.98	36.6	1.52	4a-9	0.53	1.69	0.20	2.81	2.43	7.7	0.15
3a-3	0.59	Et	1.55	57.7	2.10	4a-10	0.53	3.25	0.17	6.19	5.78	10.7	0.14
3a-3	0.59	Me	0.60	26.0	1.14	4a-11	0.50	1.90	0.21	3.32	2.91	12.8	0.16
3a-3	0.59	Me	0.88	38.5	1.44	4a-12	0.67	2.92	0	5.60	6.65	14.6	0

(Continued to next page)

(Table IV)

a) Solvent, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN (22 mL, for 0.60 g of polymer 3a); temp., 100 °C; time, 13 h.

b) Conversion of ROZO was 100 % in all runs.

c) Combined amount of graft copolymer and homopolymer of ROZO.

d) Almost insoluble in organic solvents after isolation.

e) Calculated by N and S(%) in the graft copolymer from elemental analysis.

f) Determined by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy.

g) [Grafted ROZO(A value)]/[charged ROZO] × 100.

Table V. Graft Copolymerization of 2-Ethyl-2-oxazoline(EtOZO) onto Polymer **3b**<sup>a</sup>

Graft copolymerization					Graft copolymer(4b)							
Initiator polymer (3b)		[EtOZO] <sub>0</sub>		Yield of polymer mixture <sup>c</sup> (g)	Sample Code	Iso-lated yield (g)	Elemental analysis		Grafted ROZO, mol/ X, mol	Graftf efficiency (%)	Resi- dual Br, mold/ X, mol	
Code	g	EtOZO <sup>b</sup> g	[X in 3b] <sub>0</sub>				N (%)	Br (%)				Ad
3b-2	0.50	0.62	12.3	1.08	4b-1	0.66	5.55	1.87	6.15	5.48	50.0	0.36
3b-2	0.50	1.03	20.5	1.45	4b-2	0.43	6.41	1.43	7.87	6.77	38.4	0.31
3b-2	0.40	1.22	30.2	1.59	4b-3	0.32	6.71	1.25	8.56	7.58	28.3	0.28
3b-3	0.60	1.07	61.1	1.62	4b-4	0.65	2.75	4.36	8.50	7.76	13.9	0.51
3b-3	0.60	1.62	92.7	2.13	4b-5	0.62	3.38	0.89	10.70	11.14	11.5	0.49

a) Solvent, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN (22 mL, for 0.60 g of polymer **3b**); temp., 100 °C; time, 42 h.

b) Conversion of EtOZO was 100 % in all runs.

c) Combined amount of graft copolymer and homopolymer of EtOZO.

d) Calculated by N and Br(%) in the graft copolymer.

e) Determined by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy.

f) [Grafted EtOZO(A value)]/[charged EtOZO] × 100.

認したが、生成混合物 (**4a-3** および **4**) のGPCでは、ポリスチレンを標準物質とした分子量70000および2000~6000の位置に2本のピークが存在する。初めのピークはグラフト共重合体、後のピークはEtOZOのホモポリマーのものである。ポリマー混合物より、グラフト共重合体 (**4a** および**4b**) はつぎのように分離した。混合物はテトラヒドロフラン (THF) に可溶であるが、THFに溶解した溶液を大量の水に注いだ。沈殿するグラフト共重合体 (**4a** および **4b**) を分離後乾燥する。このようにして得たグラフト共重合体、例えば **4a-3** および **4** は、GPCにおいて分子量70000付近の位置に単一ピークを示した。従ってこの再沈殿法は、完全な分離法とは言えないが、検討した溶媒と非溶媒の組み合わせのうちでは最良の方法であった。グラフト効率是一般に高くはなく、例えば出発ポリマーが **3a** の場合は最高15.5% (Table IV)、**3b** の場合は50.0%であった。この理由は主として、上記の沈殿操作の際にグラフト共重合体とMeOZOまたはEtOZOのホモポリマーの分離が完全に行われないうちに、グラフト共重合体の損失があることによるものである。

グラフト共重合体 **4a** と **4b** は、IRと<sup>1</sup>H NMRスペクトルによると基本的に構造は等しい。グラフト共重合体のIRスペクトルは、特性吸収を2920および2850 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>CH<sub>3</sub></sub>), 1735 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>CO</sub>, エステル)、および1640 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>CO</sub>, アミド) に示した。また例えば**4a-3** の<sup>1</sup>H NMRスペクトル (CDCl<sub>3</sub>) においては、主鎖のメチレンプロトンによるδ 1.2 (br) のシグナルとエチル基のメチルプロトンによる δ 1.1 (t) のシグナルとのオーバーラップ、アセタート基のメチルプロトンの δ 2.0 のシグナル、エチル基のメチレンプロトンによるδ 2.3 (br, q) のシグナル、N-メチレンプロトンの δ 3.5 (br) のシグナル、エステルのカルボニル基とN原子との間のメチレンプロトンのδ 4.2 (br) のシグナル、メチンプロトンによるδ 4.8のシグナルが認められた。これらのスペクトルデータは、グラフト共重合体 **4a-3** の構造を支持している。N-メチレンシグナル (δ 3.5) とメチレンプラスメチルシグナル (δ 1.2および1.1) の積分比より、平均のグラフト鎖長 (グラフトEtOZO mol / X mol) は4.52と求められ (Table IVのB値)、この値は元素分析値による値 (Table IVのA値 = 4.12) とよく一致している。

グラフト鎖の鎖長 (AまたはB値) の分布は、**3a** または **3b** による開始反応が生長反応よ

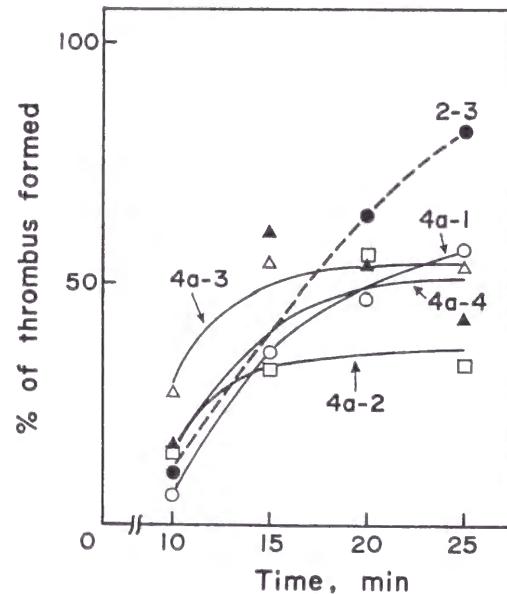


り速い場合には狭くなる。しかし実際には、**3a** の開始基は二級のアシルトシラート型であり、**3b** の開始基は臭化アルキル型のため<sup>1)</sup>、**3a** および **3b** による E t O Z O または M e O Z O の開始速度はかなり遅いと思われる。従って、特に トシラート (**3a**) の場合には、比較的長いグラフト鎖も少量存在していると思われる。

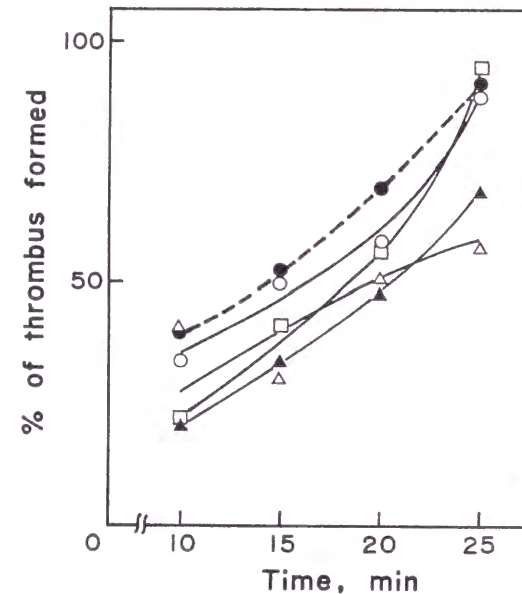
**3a** または **3b** 上に遊離水酸基の多い方がグラフト効率の高くなる現象が認められた。**3a-2** のグラフト効率は **3a-3** に比べて、一般的に 2 倍程度であり、**3b-2** のグラフト効率は **3b-3** に比べて 2~4 倍程度となっている。この原因としては、水酸基と E t O Z O の水素結合により、E t O Z O が幹ポリマーコイルの内部に侵入しやすくなることが考えられる。

#### 8.4.5 グラフト共重合体 (4) の抗血栓性

既に報告したように<sup>2e,2f)</sup>、P E t O Z O および P M e O Z O 鎖は高度に親水性であって、これらのグラフト鎖をポリエチレンに導入することにより、その表面特性を改質出来ることが期



**Figure 1.** Thrombus formation curves for graft copolymers 4a-1 (○), 4a-2 (□), 4a-3 (△), 4a-4 (▲), and the back bone polymer 2-3 (●).



**Figure 2.** Thrombus formation curves for graft copolymers 4a-7 (○), 4a-8 (□), 4a-9 (△), 4a-10 (▲), and the back bone polymer 2-4 (●).

待される。この考え方を実験的に検討するために、グラフト共重合体フィルム of 抗血栓性試験を kinetic 法<sup>12)</sup>により行った。

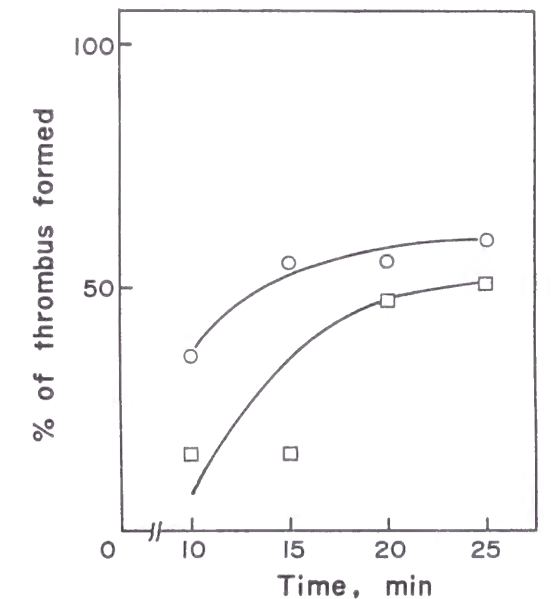
Figure 1 および 2 は、P E t O Z O 鎖を保つ共重合体についての結果を示したものである。一般にグラフト共重合体は、出発ポリマー **2-3** または **2-4** に比べて良好な抗血栓性を示し、グラフト鎖の導入はこの性質を高めるということが言える。**2-3** からの 4 種のグラフト共重合体は、幹ポリマーの **2-3** に比して血栓形成速度は時間と共に減少し、25 min 後でも最高 50 % 程度の血栓しか生じない (Figure 1)。**2-4** からの 4 種類のグラフト共重合体の血栓形成量は、出発ポリマー **2-4** とほぼ平行した関係を

示した (Figure 2)。この挙動の違いは

、トシラートユニットの割合が **3a-2** では 4.2 %、**3a-3** では 2.1 % と差があること、V A ユニットの割合が **3a-2** では 8.5 %、**3a-3** では 2.3 % と差があること、P E t O Z O グラフト鎖の含有率に違いがあること等によるものであろう。

Figure 3 は P M e O Z O グラフト鎖をもつ共重合体 (**4a-11** および **4a-12**) に対して同様の試験をした結果であるが、P E t O Z O 鎖をもつ共重合体に比べて特に 20 min 以上で血栓形成量と形成速度が低下している。

以上のように、検討した全てのグラフト共重合体の抗血栓性は、グラフト前に比べて改善されることが認められた。これはポリマー表面が親水性 P R O Z O グラフト鎖と親油性ポリエチレン主鎖を有するためと思われる。これらの表面は「ミクロ相分離構造」を成していると考えられるが、このような表面は抗血栓性にとって有効であることが知られている<sup>13)</sup>。



**Figure 3.** Thrombus formation curves for graft copolymers 4a-11 (○) and 4a-12 (□).

## 8.5 結 論

ポリエチレン主鎖に、親水性のポリ (*N*-アシルエチレンイミン) グラフト鎖を有する形の、ポリ [ エチレン-*c o*- (酢酸ビニル) -*g*- (2-アルキル-2-オキサゾリン) ] を合成した。

グラフト共重合体は、ポリ [ エチレン-*c o*- (酢酸ビニル) ] を部分ケン化して生成する水酸基をトシル化またはプロモアセチル化して、開始基としてトシラートまたはプロモアセタート基を有するマクロ開始剤を合成した。

開始基を1.3~4.5%程度含むマクロ開始剤により、2-エチル-2-オキサゾリンまたは、2-メチル-2-オキサゾリンを開環重合させて、開始基1個当たりオキサゾリンが平均して最高10.7個結合したグラフト共重合体を得た。

グラフト共重合体の抗血栓性を、成犬の血液を用いて kinetic 法により測定したところ、開始基導入以前の部分ケン化ポリマーに比べて、抗血栓性の改善されることが認められた。ポリマー表面が親水性を保持したためと考えられる。

## 8.6 文 献

- 1) (a) S. Kobayashi and T. Saegusa, in J. K. Ivin and T. Saegusa eds. "Ring-Opening Polymerization", Elsevier Applied Science Publishers, Essex, England, 761 (1984). (b) S. Kobayashi and T. Saegusa, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", John Wiley and Sons, Inc., New York, Vol.4, 525 (1986). (c) S. Kobayashi, *Prog. Polym. Sci.*, **15**, 751 (1990).
- 2) (a) S. Kobayashi, T. Tokuzawa and T. Saegusa, *Macromolecules*, **15**, 707 (1982). (b) S. Kobayashi, N. Shimidzu and T. Saegusa, *Polym. Bull.*, **11**, 247 (1984). (c) S. Kobayashi, K. Morikawa, N. Shimidzu and T. Saegusa, *ibid*, **11**, 253 (1984). (d) S. Kobayashi and T. Saegusa, *Makromol. Chem. Suppl.*, **9**, 25 (1985). (e) S. Kobayashi, T. Igarashi, Y. Moriuchi and T. Saegusa, *Macromolecules*, **19**, 535

- (1986). (f) S. Kobayashi, T. Igarashi, S. Iijima and T. Saegusa, *ibid*, **20**, 1729 (1987). (g) S. Kobayashi, H. Uyama, N. Higuchi and T. Saegusa, *ibid*, **23**, 54 (1990). (h) S. Kobayashi, H. Uyama, and Y. Narita, *Polym. J.*, **22**, 175 (1990). (i) S. Kobayashi, H. Uyama and Y. Narita, *Macromolecules*, **23**, 353 (1990). (j) S. Kobayashi, H. Uyama and H. Shirasaka, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **11**, 11 (1990). (k) S. Kobayashi, H. Uyama, E. Ihara and T. Saegusa, *Macromolecules*, **23**, 1586 (1990). (l) M. Miyamoto, K. Hayashizaki, M. Tokumizu and T. Saegusa, *ibid*, **23**, 4718 (1990).
- 3) T. Saegusa, S. Kobayashi and A. Yamada, *Macromolecules*, **8**, 390 (1975).
- 4) (a) S. Kobayashi, M. Kaku, S. Sawada and T. Saegusa, *Polym. Bull.*, **13**, 447 (1985). (b) 小林四郎、加来群雄、澤田修司、三枝武夫、高分子学会予稿集, **34**, 1353 (1985).
- 5) T. Saegusa, A. Yamada and S. Kobayashi, *Polym. J.*, **11**, 53 (1979).
- 6) P. D. Trivedi and D. N. Schulz, *Polym. Bull.*, **3**, 37 (1980).
- 7) S. Kobayashi, T. Mizutani and T. Saegusa, *Makromol. Chem.*, **185**, 441 (1984).
- 8) S. Kobayashi, M. Kaku and T. Saegusa, *Macromolecules*, **21**, 1921 (1988).
- 9) 小林四郎、古川 満、正田晋一郎、高分子学会予稿集, **37**, 166 (1988).
- 10) 小林四郎、加来群雄、教学正之、三枝武夫、高分子学会予稿集, **33**, 1315 (1984).
- 11) T. K. Wu, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **14**, 343 (1976).
- 12) Y. Imai and Y. Nose, *J. Biomed. Mater. Res.*, **6**, 165 (1972).
- 13) Y. Imai, A. Watanabe and E. Masuhara, *Jpn. J. Artif. Organs*, **2**, 95 (1973).

## 論文リスト

- 第2章  
第3章 "Synthesis of Acryl- and Methacryl-Type Macromonomers and Telechelics by Utilizing Living Polymerization of 2-Oxazolines"  
S. Kobayashi, E. Masuda, S. Shoda, and Y. Shimano  
**Macromolecules** 22, 2878-2884 (1989)
- "Synthesis of Novel Macromonomers and Telechelics of Poly(2-alkyl-2-oxazoline)s"  
Y. Shimano, K. Sato, and S. Kobayashi  
**J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.** 33, 2715-2723 (1995).
- 第4章 "Reactivity of Radical Polymerization of Poly(2-oxazoline) Macromonomers"  
Y. Shimano, K. Sato, and S. Kobayashi  
**Polym. J.**, submitted
- 第5章 "Reactivity of Radical Copolymerization of Poly(2-oxazoline) Macromonomers"  
Y. Shimano, K. Sato, and S. Kobayashi  
**Polym. J.**, submitted
- 第6章 "Group Transfer Polymerization of Poly(2-oxazoline) Macromonomers"  
Y. Shimano, K. Sato, and S. Kobayashi  
**Polym. J.**, in preparation for submission
- 第7章 "Synthesis of Polyurethanes Having Poly(*N*-acylethylenimine) Segments"  
Y. Shimano and S. Kobayashi  
**Polym. J.**, in preparation for submission

- 第8章 "Synthesis of Poly [ethylene-*co*-(vinyl acetate)-*g*-(2-alkyl-2-oxazoline)]s"  
S. Kobayashi, Y. Shimano, and T. Saegusa  
**Polym. J.** 23, 1307-1315 (1991)

## 本論文の内容に関連するその他の刊行物

1. "Reactive Oligomers" (Overview)  
Y. Shimano and S. Kobayashi  
J. C. Salamone Ed., **Polymeric Materials Encyclopedia**, CRC Press, Inc., 7381-7392 (1996)
2. "Preparation of AB Polyacylthioureas and Related Copolyacylthioureas"  
Y. Shimano and S. Sasaki  
**J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.** 21, 1331-1345 (1983)
3. イソフタロイルジイソチオシアナートとジアミンとの重付加によるポリアシルチオ尿素の合成  
嶋野安雄、佐々木庄一  
**高分子論文集** 36, 81-88 (1979)
4. ジアシルイソチオシアナートとジヒドラジドからのポリジアシルチオセミカルバジドの合成とその熱脱水閉環反応  
嶋野安雄、佐々木庄一  
**高分子論文集** 37, 131-137 (1980)



## 謝 辞

本研究は1983年から1998年にかけて、八戸工業高等専門学校および京都大学工学部合成化学科において行われた。

本研究の全期間を通じご指導ご鞭撻を賜りました、京都大学大学院材料化学専攻 小林四郎教授に心から感謝致します。また、本論文を作製するにあたってご助言を戴いた、京都大学大学院高分子化学専攻 増田俊夫教授、同じく中條善樹教授に深く感謝致します。

本研究遂行に関しては、京都大学 三枝武夫名誉教授、京都大学大学院材料化学専攻 宇山浩博士、および著者の内地留学時の旧三枝研究室の方々にご指導とご援助を戴きました。厚く御礼申し上げます。

本研究の開始にあたってご尽力を戴きました、八戸工業高等専門学校 佐々木庄一名誉教授に謝意を表します。

本研究は更に、八戸工業高等専門学校 佐藤久美子助手および同校で著者と共に働いた卒業生諸兄姉の協力に負うところが大きい。ここに感謝致します。

1998年6月

嶋野 安雄